

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт химии новых материалов

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ И ТОПЛИВА

Сборник научных трудов



Минск
«Беларуская навука»
2014

УДК [662.6+620.9](082)

ББК 31.3

A58

Научные редакторы:

академик В. Е. Агабеков,
кандидат химических наук К. Н. Гусак,
кандидат химических наук Ж. В. Игнатович

Редакционная коллегия:

академик В. Е. Агабеков, академик О. А. Ивашкевич,
академик И. И. Лиштван

Рецензенты:

член-корреспондент, доктор химических наук А. В. Бильдюкевич,
доктор химических наук Е. В. Королёва

Альтернативные источники сырья и топлива: сб. науч. тр. / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т химии новых материалов; науч. ред. В. Е. Агабеков, К. Н. Гусак, Ж. В. Игнатович. – Минск: Беларуская навука, 2014. – Вып. 1. – 281 с.

ISBN 978-985-08-1728-0.

В сборник включены статьи участников IV Международной научно-технической конференции «Альтернативные источники сырья и топлива» (АИСТ–2013), состоявшейся 28–30 мая 2013 г. в г. Минске, подготовленные докладчиками по материалам сделанных на конференции докладов.

Сборник может быть полезен специалистам, работающим в области проблем энергобезопасности, поиска и создания альтернативных источников сырья и топлива, повышения рентабельности химических производств и наукоемкости продукции, а также научным работникам, преподавателям высших учебных заведений, аспирантам и студентам химических и технических факультетов.

УДК [662.6+620.9](082)

ББК 31.3

ISBN 978-985-08-1728-0

© Институт химии новых материалов, 2014

© Оформление. РУП «Издательский дом
«Беларуская навука», 2014

ЭНЕРГОНОСИТЕЛИ БЕЛАРУСИ: ИСПОЛЬЗУЮЩИЕСЯ И ПРОБЛЕМАТИЧНЫЕ

А. В. Кудельский

*Институт природопользования НАН Беларуси,
Беларусь, 220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 10,
e-mail: kudelsky@nature.basnet.by*

Реферат: рассмотрены геологические ресурсы использующихся в Беларуси энергоносителей (нефть и попутные нефтяные газы). В числе проблематичных энергоресурсов – горючие сланцы и бурые угли, разработка которых лимитируется гидрогеологическими условиями.

Ключевые слова: нефть, газ, горючие сланцы, бурые угли, гидрогеология.

В данной работе рассматриваются энергоносители, происхождение и размещение которых связано с геологическими формациями и подземным геологическим пространством. Используемые в настоящее время в Республике Беларусь энергоносители представлены нефтью и попутными нефтяными газами, а к разряду проблематичных по условиям разработки относятся горючие сланцы и бурые угли. Бытующая же в настоящее время идея промышленной добычи сланцевого газа не состоятельна в своей основе, поскольку порождена только широко поставленной рекламой американских газодобывающих компаний, а не строгими геологическими предпосылками и доказательствами (см. ниже).

Нефть. Добыча нефти связана с Припятским нефтегазоносным бассейном, в котором начальные запасы нефти составили 350.203 млн т. В период с 1965 по 2011 г. было добыто 122.096 млн т (34.87% от начальных запасов), при этом объемы годовой добычи нефти варьировали от 6–8 млн т (1971–1976 гг.) до менее 2.3 млн т с 1995 г. и по настоящее время (рис. 1) [1]. Разведанные запасы нефти составляют примерно 64.462 млн т (18.39%), а неразведанные, категорий $D_0 + D_1 + D_2$, достигают 163.72 млн т [2].

Промышленная эксплуатация нефтяных залежей Припятского прогиба начинается с 1964 г. По состоянию на 2005 г. было открыто 68 месторождений, из них 67 нефтяных и одно нефтегазоконденсатное. В составе месторождений установлено 187 залежей на глубинах от 1600 до 4650 м. Запасы нефти сосредоточены в небольших (от 0.1 до 1 млн т) залежах сложного геологического строения.

Относительно количества залежей (187) особо легкие нефти (до 830 кг/м³) связаны с 69 залежами (3.9%); легкие (830.1–850 кг/м³) – с 50 залежами (26.7%); средние (850.1–870 кг/м³) – с 35 залежами (18.7%); тяжелые (870.1–895 кг/м³) – с 15 залежами (8.0%) и битуминозные нефти (более 895 кг/м³) – с 18 залежами (9.6%).

Ресурсный потенциал нефти по состоянию на 2012 г. выглядит следующим образом: добытая нефть – 122.096 млн т; разведанные запасы категорий месторождений $A + B + C_1$ – 56.082 млн т; запасы категории C_2 месторождений – 8.38 млн т.

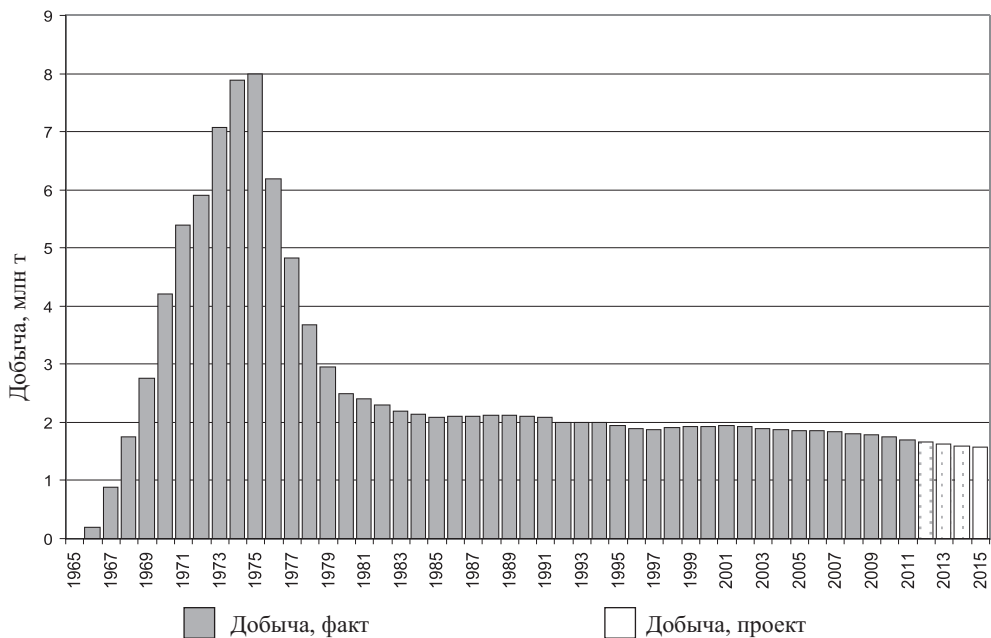


Рис. 1. Распределение добычи нефти в Припятском нефтегазоносном бассейне по годам

Неразведанные прогнозные ресурсы нефти категорий $D_0 + D_1 + D_2$ достигают 163.72 млн т, в том числе категории D_0 перспективных площадей – 11.413 млн т; категории D_1 – 101.042 млн т; категории D_2 – 51.262 млн т (рис. 2).

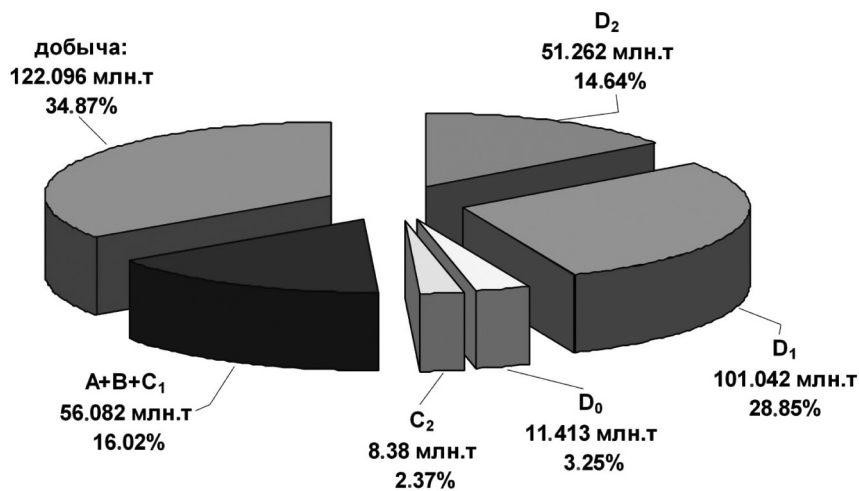


Рис. 2. Начальные суммарные ресурсы нефти Припятского нефтегазоносного бассейна

В отношении экономической рентабельности производства геологоразведочных работ, технологического обустройства и последующей эксплуатации нефтяных залежей Припятского нефтегазоносного бассейна нефтегеологической службой республики определены следующие принципиальные положения [2]. В соответствии с этими положениями и исходя из глубины залегания залежи, т. е. затрат на геологоразведочные работы, периода поисков (около 5 лет), срока эксплуатации – 25–30 лет, удаленности прогнозируемой залежи рентабельными являются залежи от 25 тыс. т извлекаемых запасов нефти до глубины 2500 м и удаленные на расстояние до 5 км от нефтесборных коммуникаций, до 610 тыс. т – для залежей, залегающих глубже 4500 м и удаленных на расстояние более 100 км (табл. 1).

Таблица 1. Минимально рентабельный размер месторождений (залежей) нефти Припятского нефтегазоносного бассейна

| Глубина залегания залежи, горизонта, м | Удаленность от промысловых коммуникаций, км | | | | | |
|--|---|---------|----------|----------|-----------|----------|
| | Извлекаемые запасы нефти, тыс. т | | | | | |
| | до 5 км | 6–10 км | 11–20 км | 15–21 км | 51–100 км | > 100 км |
| До 2500 | 25 | 50 | 102 | 150 | 205 | 255 |
| 2500–3500 | 38 | 75 | 155 | 230 | 310 | 385 |
| 3500–4500 | 46 | 90 | 185 | 275 | 370 | 460 |
| >4500 | 60 | 125 | 245 | 370 | 490 | 610 |

Попутные газы. Количество растворенных в нефти горючих газов варьирует от первых кубометров на кубометр нефти до 600 м³/м³ при среднем газонасыщении нефти около 200 м³/м³. Газонасыщенность нефтей зависит от их плотности, достигая 500–600 м³/м³ в легких нефтях (0.750–0.800 т/м³). В тяжелых нефтях (0.9 т/м³ и выше) содержание газообразных углеводородов не превышает первых десятков м³/м³. Добываемая нефть дегазируется, а попутные газы широко используются как в теплоэнергетике, так и в химическом производстве.

В соответствии с оценками 1997 г. начальные суммарные ресурсы растворенного в нефти газа достигают 40.7 млрд м³, в том числе накопленная добыча – 7.6 млрд м³, запасы категорий А + В + С₁ – 10.6 млрд м³, категории С₂ – 1.2 млрд м³, категории С₃ – 3.5 млрд м³ и категорий Д₁ + Д₂ – 17.8 млрд м³.

Горючие сланцы. Залежи горючих сланцев в Беларуси связаны с верхнедевонскими отложениями Припятского прогиба на площади около 20 тыс. км². Глубина залегания пластов варьирует от 50 до 600 м и более, мощность (толщина) сланцевых пластов изменяется от 0.1 до 3.7 м. Сырьевая база горючих сланцев Беларуси представлена двумя залежами, Туровской и Любанской.

Туровская залежь расположена в пределах Столинского и Житковичского районов (рис. 3) [3, 4]. Глубина залегания подошвы пласта сланцев составляет 81.8–476.1 м при его средней мощности 1.96 м. Прогнозные ресурсы достигают 2.684 млрд т. Теплота сгорания сланцев 4.18–5.49 МДж/кг, зольность 75%, содержание диоксида углерода 15%, серы 2.6%. Технологическими испытаниями установлен выход смол 8.6%, полукокса 87.1%, пирогенетической воды

2% и первичного газа 2.3%. Из-за высокой зольности и низкой теплоты сгорания горючие сланцы Туровской залежи эффективным топливом не являются (табл. 2, 3).

Любанская залежь расположена в Любанском и Глусском районах. Глубина залегания пласта горючих сланцев варьирует от 198 до 473 м при его мощности от 0.3 до 1.6 м (средняя 1.1 м). Прогнозные ресурсы оценены в 1.223 млрд т. Теплота сгорания 6.29 МДж/кг, зольность 66.4–77%, содержание диоксида углерода 9.9%, серы 2.1%. Технологическими испытаниями установлен выход смол 7.4%, полукокса 86.6%, пирогенетической воды 2.7% и первичного газа 3.2%. Как и в случае с Туровскими горючими сланцами, сланцы Любанской залежи из-за высокой зольности и низкой теплоты сгорания эффективным топливом не являются.



Рис. 3. Местоположение залежей горючих сланцев на территории Припятского Полесья

Таблица 2. Состав и свойства горючих сланцев Туровской залежи (по [3])

| Показатель | Значение для пробы |
|---|--------------------|
| Влажность W^a , % | 3.9 |
| Зольность A^d , % | 79.6 |
| Выход летучих веществ V^d , % | 16.6 |
| Содержание диоксида углерода карбонатов CO_2^d , % | 2.3 |
| Условная органическая масса $OB_{\text{усл}}$, % на сухое вещество | 18.1 |

| Показатель | Значение для пробы |
|---|--------------------|
| Элементный состав, % на сухое состояние: | |
| углерод | 10.1 |
| в том числе органический | 9.5 |
| водород | 3.7 |
| азот | 0.3 |
| сера общая | 2.7 |
| кислород | 3.6 |
| Теплота сгорания Q_d^d , кДж/кг | 5750 |
| Выход продуктов полукоксования, % на сухое состояние: | |
| смола | 9.5 |
| пирогенетическая вода | 108 |
| полукокс | 84.4 |
| газ | 4.4 |

Таблица 3. Состав и свойства горючих сланцев Туровской залежи (по [3])

| Показатель | Температура, °С | | |
|--|-----------------|---------------|-----------------|
| | 700 | 800 | 870 |
| Выход горючего газа (CO ₂ , C _n H _m , CO, H ₂ , CH ₄), % кг/т (м ³) | 4.0/40 (34.8) | 5.5/55 (45.1) | 13.7/137 (86.3) |
| Плотность газа, кг/м ³ | 0.87 | 0.82 | 0.63 |
| Теплота сгорания газа, ккал/м ³ | 6244.0 | 5221.0 | 3627.0 |
| Выход сланцевой смолы, % кг/т | 1.3/13 | 1.4/14 | 1.3/13 |
| Выход полукоккса, % кг/т | 88.0/880 | 85.6/856 | 82.6/826 |

Следует отметить, что помимо низкой энергетической ценности горючих сланцев обеих залежей и незначительной мощности продуктивных пластов представляется нецелесообразной их разработка и по гидрогеологическим условиям. Так, при глубине залегания IIIa пласта Любанской залежи от 260.0 до 640.0 м вопрос об осушении этих глубин шахтного поля в условиях Припятского Полесья является по существу запрещающим всякое сколько-нибудь глубокое горно-промышленное строительство как по экономическим соображениям, так и по эколого-экономическим последствиям. К числу последних мы относим полное или частичное осушение мелиоративных систем и поверхностных водоемов и, что особенно важно, разрушение инфраструктуры водоснабжения как на территории юга Беларуси, так и на сопредельной территории Украины. В полной мере все это касается и Туровского пласта сланцев на Горынском участке, где последний залегает на глубинах от 50,0 до 300,0 м.

Бурые угли представлены в разрезе неогеновых отложений в Житковичском и Петриковском районах Гомельской области двумя разведанными в настоящее время месторождениями: *Житковичским* и *Бриневским*. Запасы бурых углей Житковичского месторождения составляют 69 млн т. Залегают они единым пластом мощностью 2.9–5.8 м на глубинах 27–32 м. Угли средней зольности (16.7–21%), с теплотой сгорания 24.5 МДж/кг. Освоение

месторождения сдерживается сложными гидрогеологическими условиями, характерными для средних частей Припятского Полесья. Аналогичные запрещающие условия касаются и Бриневского месторождения бурых углей с запасами около 30 млн т. При мощности угольного пласта 0.4–19.9 м он залегает на глубинах 39.7–82.8 м. По качественным характеристикам угли почти не отличаются от Житковичских: их зольность 25.6%, удельная теплота сгорания 24.6 МДж/кг (табл. 4).

Таблица 4. Состав и свойства горючих сланцев Туровской залежи (по [3])

| Показатель | Месторождения | | | | | |
|--|-----------------|-------------------|------------|-----------|----------|-----------|
| | Житковичское | | Бриневское | Тонежское | | |
| | Северная залежь | Найдинская залежь | | I пласт | II пласт | III пласт |
| Зольность, % | 21.2 | 16.7 | 25.6 | 22.0 | 27.2 | 34.2 |
| Влажность естественная, % | 55.8 | 61.7 | 54.1 | 55.1 | 50.2 | н/св |
| Выход летучих веществ, % | 55.5 | 54.2 | 55.3 | 57.7 | 58.6 | 59.0 |
| Содержание веществ, %: | | | | | | |
| углерода | 64.0 | 64.5 | 67.9 | 65.1 | 61.4 | 62.4 |
| водорода | 5.0 | 4.8 | 5.0 | 5.6 | 6.0 | 5.7 |
| азота | 0.9 | 0.6 | 0.7 | 0.9 | 1.1 | 1.5 |
| кислорода | н/св* | н/св | н/св | 26.6 | 31.0 | 28.1 |
| серы | 0.7 | 0.8 | 1.0 | 0.5 | 0.8 | 1.4 |
| Удельная теплота сгорания, МДж/кг | 6.7 | 5.8 | н/св | н/св | н/св | н/св |
| Высшая удельная теплота сгорания, МДж/кг | 24.6 | 24.5 | 24.6 | 20.47 | 19.34 | 16.66 |

* Нет сведений.

Кроме разведанных месторождений бурых углей в Беларуси выявлены десятки буроугольных залежей как в неогеновых (с суммарными прогнозными ресурсами до 382 млн т), так и в юрских и каменноугольных отложениях. Юрские углепроявления представлены низкосортными углями, забалластированными минеральными примесями. Из 14 каменноугольных проявлений наиболее крупными являются *Заозерное* и *Лельчицкое* с суммарными прогнозными ресурсами 288.7 млн т. Первое из них (38.7 млн т) представлено 24 маломощными пластами, залегающими на глубинах 287–931 м. Лельчицкое углепроявление (до 250 млн т) связано с бобриковским горизонтом богутичской свиты, в его разрезе выявлено до семи угольных пластов мощностью от 0.5 до 14 м, залегающих на глубинах от 70 до 600 м и глубже, соответственно их моноклиналильному погружению. Для Северного участка углепроявления оценены прогнозные ресурсы в количестве 75–79 млн т. Угли характеризуются средней зольностью и теплотой сгорания 26–29 МДж/кг.

Все буроугольные залежи Припятского Полесья, от неогеновых до каменноугольных, относятся к категории проблематичных и труднодоступных источников энергоресурсов Беларуси по условиям их разработки в сложнейших гидрогеологических условиях Полесья.

Экспертные заключения свидетельствуют, что для обеспечения эксплуатации бурых углей Лельчицкого углепроявления и других залежей следует осушить места их локализации в Полесье минимум до 150–200 м.

К чему это приведет? В соответствии с нашими оценками на первом гипотетическом понижении (150 м) площадь осушенных земель ($S = \pi R^2$) составит 1800 км², на втором понижении (400 м) достигнет уже 13 500 км², а на последующих понижениях и радиусах влияния площадь осушенных земель выйдет далеко за пределы белорусской части Припятского Полесья, охватив и его украинскую часть. Припятское Полесье как природный водно-болотный экологический феномен будет разрушено вместе с существующей инфраструктурой жизнеобеспечения.

Есть ли надежды на нетрадиционный для Беларуси энергоноситель: так называемый сланцевый газ?

Как установлено нашими исследованиями [5], мировой газосланцевый бум, спровоцированный средствами массовой информации США, не имеет под собой геологических оснований, а высокий прирост газодобычи в этой стране в последние годы связан не с эксплуатацией так называемых месторождений сланцевого газа, а с освоением ранее законсервированных месторождений свободного газа (например, Вудфорд и др.) и (или) с перехватом газопотоков из глубоко погруженных зон современного или недавнего (по геологической шкале времени) нефтегазообразования (Хайнесвилл и др.) в разрезе бассейнов с высокой тепловой активностью (бассейн Мексиканского залива, Анадарко и др.).

Поскольку добыча так называемого сланцевого газа может быть достаточно эффективна (если верить СМИ США) на территории **негазоносных** сланцевых формаций США [5], а по нашим экспертным данным – в нефтегазоносных бассейнах США с высокой теплоэнергетической активностью, которых нет на территории Беларуси, то поиски месторождений сланцевого газа в Беларуси не имеют перспектив.

Литература

- [1] Захария И. Р., Лысенко Л. Н., Доброденев А. К., Бобикова Т. В. // Потенциал добычи горючих ископаемых в Беларуси и прогноз его реализации в первой половине XXI века: Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. Гомель, 2012. С. 77.
- [2] Грибик Я. Г., Сусленко А. Л., Маенов Л. Я. // Потенциал добычи горючих ископаемых в Беларуси и прогноз его реализации в первой половине XXI века: Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. Гомель, 2012. С. 68.
- [3] Лиштван И. И., Фалюшин П. Л. // Потенциал добычи горючих ископаемых в Беларуси и прогноз его реализации в первой половине XXI века: Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. Гомель, 2012. С. 315.
- [4] Мох О. П., Коротенко И. А., Фурсиков Г. Л. // Потенциал добычи горючих ископаемых в Беларуси и прогноз его реализации в первой половине XXI века: Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. Гомель, 2012. С. 293.
- [5] Кудельский А. В., Грибик Я. К. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2013. № 2. С. 83–96.

БИОЭТАНОЛ – СОСТОЯНИЕ И БУДУЩЕЕ В НЕФТЕХИМИИ

В. Ф. Третьяков

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Московская государственная Академия тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова,
Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 29,
e-mail: tretjakov@ips.ac.ru*

Реферат: показано, что каталитическая конверсия этанола, полученного ферментацией биомассы, является альтернативой традиционным процессам переработки нефтяного сырья, способной обеспечить производство продуктов для нефтехимии и синтетических моторных топлив, использование которых резко сократит выбросы техногенного CO_2 в атмосферу Земли.

Ключевые слова: нефтехимия, биоэтанол, моторные топлива, цеолитные катализаторы, реактивное топливо, водород.

В связи с ростом численности населения увеличение нагрузки на окружающую среду резко возрастает, что является характерной чертой промышленной революции, которая в последние годы развивается быстрыми темпами. Нарастание экологической напряженности не только в развитых, но и развивающихся странах ставит серьезные проблемы как международного, так и внутреннего характера и заставляет их нещадно эксплуатировать свои запасы природных, особенно энергетических, ресурсов, основными из которых являются нефть, природный газ и каменный уголь. Однако запасы нефти на планете не безграничны, и начало XXI в. многие специалисты характеризуют как окончание эры дешевой нефти. Сокращение запасов нефти, пригодной для производства современных моторных топлив, находит отражение в наблюдающейся тенденции удорожания нефтяных топлив и других продуктов ее переработки, используемых в нефтехимической промышленности. Одним из основных направлений развития топливно-энергетического комплекса становится уменьшение его зависимости от нефти путем сокращения объемов потребления нефтяных топлив за счет использования альтернативных возобновляемых источников сырья.

«Альтернативные топлива» включают в себя вещества, которые могут быть использованы в двигателях внутреннего сгорания или в энергетических установках вместо топлив нефтяного происхождения.

Обычно в качестве альтернативы нефти рассматривают природный газ или уголь, однако они, так же как и нефть, относятся к невозобновляемым источникам энергии, а их сжигание в энергетических установках приводит к увеличению содержания CO_2 в атмосфере, что создает еще немаловажную проблему, связанную с парниковым эффектом.

Пока использование альтернативных нефти горючих веществ, таких, как метан, пропан-бутановая фракция, водород, метанол, спирты и эфиры в качестве топлива, ограничено, но в отсутствие нефти они способны заменить традиционные бензин и дизельное топливо. К тому же успехи, достигнутые в разработке альтернативных топлив, показывают, что их применение становится более экологически безопасным, поскольку они обеспечивают более «чистый» выхлоп, а основная концепция энергетики будущего – совместимость с окружающей средой.

В последние годы внимание исследователей всего мира приковано к спиртовым топливам, преимуществам и недостаткам их использования в двигателях внутреннего сгорания. Наибольшее распространение получили низшие алифатические спирты: метанол и этанол. Высшие спирты могут использоваться в качестве стабилизирующих добавок. В настоящее время для производства метанола используют синтез-газ – в основном продукт паровой конверсии метана, а этанол получают прямой гидратацией этилена. Однако в последние годы в связи с дефицитом и увеличением стоимости этилена все большее количество этанола производится из возобновляемого сырья – растительной биомассы [1, 2].

С энергетической точки зрения преимущества спиртов заключаются, главным образом, в их высокой детонационной стойкости, что определяет преимущественное использование спиртов в двигателях внутреннего сгорания с принудительным (искровым) зажиганием. Более полное сгорание спиртового топлива, меньшая температура отработавших газов, интенсивный теплоотвод, а также возможность увеличения степени сжатия делают КПД двигателя, работающего на спиртах, выше, чем при работе на традиционном нефтяном топливе. Кроме того, спирты являются более экологически чистыми топливами, поскольку при их использовании увеличивается полнота сгорания топлива, снижается эмиссия CO и углеводородов, а также уменьшается сажеобразование [3].

В настоящее время в качестве одного из возможных главных заменителей нефти рассматривается этанол, полученный переработкой биомассы. Использование этанола в качестве энергетического сырья считается реальным способом снижения выбросов CO₂ в атмосферу. Этанол как топливо по своим эксплуатационным характеристикам лучше метанола. Он менее гигроскопичен, имеет большую теплоту сгорания и меньшую теплоту испарения, и к тому же этиловый спирт гораздо менее токсичен, чем метиловый. Растущий интерес к этанолу обусловлен возможностью его производства из возобновляемого растительного сырья. По существующим оценкам ежегодно в процессе фотосинтеза образуется столько биомассы, что из нее можно выработать энергии в восемь раз больше, чем в настоящее время дает все топливо на основе ископаемого сырья [4]. Ежегодный объем органических отходов (биомассы) в СНГ составляет 500 млн т. Их переработка потенциально позволяет получить до 150 млн т. условного топлива в год: 100–110 млн т. – за счет производства биогаза (120 млрд м³), 30–40 – этанола [5].

Переработка биомассы в этиловый спирт является одним из наиболее эффективных способов ее использования. Основное преимущество растительно-го сырья состоит в том, что для его переработки используются экологически чистые технологии, основанные на процессах конверсии веществ ферментами биологического происхождения [6–11]. Технический этанол получают прямой термофильной анаэробной биоконверсией ассоциациями целлюлолитических и этанологенных бактерий. Отходы и побочные продукты переработки биосырья также могут быть подвергнуты биологической конверсии, что позволяет создавать практически безотходные технологии [6].

Основным производителем этилового спирта в мире является Бразилия. В этой стране весь этанол, а это 15 млрд л/год, т. е. 57% мирового объема производства, получают из сахарного тростника. В США, которые занимают тоже ведущее место по объему производства этанола, вырабатывается 14–20 млрд л спирта в год, в Испании – 225 млн л, во Франции – 125 млн л в год [12]. При этом необходимо отметить, что 80% вырабатываемого в мире биоэтанола используется в качестве автомобильного топлива.

За рубежом в карбюраторных двигателях практическое применение нашли смеси 10–20% этанола с нефтяными бензинами, получившие название «газохол» [3, 13]. Согласно стандарту American Society for Testing and Materials (ASTM), разработанному национальной комиссией по спиртовым топливам США, газохол с 10% этанола характеризуется следующими показателями: плотность 730–760 кг/м³, температурные пределы выкипания от 25 до 210 °С, теплота сгорания 41.9 МДж/кг, теплота испарения 465 кДж/кг, давление насыщенных паров (38 °С) 55–110 кПа, вязкость (–40 °С) 0.6 мм²/с [14]. По большинству показателей газохол отвечает требованиям, предъявляемым к автомобильным бензинам.

По результатам испытания бензинов, содержащих 5–10% этанола, проведенных в ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» ВНИИ НП, такие топливные смеси были допущены к применению в России [15]. В Бразилии с 1930 г. используются топливные смеси, содержащие 2–8% этанола. Около четверти современного автомобильного парка этой страны работает на спиртосодержащем топливе, которое также называется газохол и представляет собой бензин с добавкой 26% этанола. Кроме того, в Бразилии в последние годы разработаны двигатели, работающие на этаноле с содержанием его до 92.6 об.%. В Швеции, Финляндии и США эксплуатируется бензин марки E85, в состав которого входит 85% этанола [12]. К 2020 г. Европа планирует на 6%, Китай и Индия на 5% заменить бензин этанолом собственного производства, получаемого из биомассы.

Абсолютный этанол гигроскопичен в меньшей степени, чем метанол. Тем не менее в реальных условиях хранения и транспортировки бензино-спиртового топлива неизбежно его обводнение за счет попадания воды в бензин различными путями. Бензино-этанольная смесь поглощает влагу в количестве, пропорциональном содержанию в ней этанола, при этом происходит рассло-

ение смеси, и на дне емкости с топливом образуется водно-спиртовой слой, а содержание этанола в топливе снижается и, как следствие, уменьшается октановое число топлива. При использовании обводнённого этанола в условиях пониженных температур окружающей среды для предотвращения расслоения в смесь необходимо вводить стабилизаторы, в качестве которых используют пропанол, изобутанол и другие спирты. Так, добавка 2.5–3.0% изобутанола обеспечивает устойчивость смеси этанола, содержащего 5% воды, с бензином при температуре до -20 °С [12].

Мероприятия по переводу работы двигателя на чистый этанол или смешанное топливо сводятся к увеличению степени сжатия, вместимости топливного бака и перерегулировке карбюратора для работы при больших расходах на бедных смесях. Благодаря низким температурам горения и повышенной полноте сгорания спиртовых топлив в отработавших газах автомобиля снижается содержание таких токсичных соединений, как оксиды азота, монооксид углерода и канцерогенные ароматические углеводороды, такие, как бензпирен. При этом отмечается повышенное содержание ацетальдегида в выхлопе. К тому же из-за низкого давления насыщенных паров и высокой теплоты испарения этанола запуск карбюраторных двигателей невозможен уже при температурах ниже $+10$ °С. Для улучшения пусковых качеств в спирты добавляют 4–6% изопентана или 6–8% диметилового эфира, что обеспечивает нормальный пуск двигателя при температуре окружающего воздуха от -20 до -25 °С. Для устойчивой работы двигателя при повышенных нагрузках требуется дополнительный подогрев топливной смеси с помощью, например, отработавших газов [2]. Однако при всех экологических преимуществах этанола в холодных районах применение его осложняется из-за указанных технических проблем, особенно связанных с расслаиванием и вымерзанием воды, которую он интенсивно поглощает из воздуха. Поэтому переработка этанола в глобальные виды моторных топлив (бензина, дизельного топлива и др.) – задача весьма актуальная.

В связи с резким ростом цен на нефть и необходимостью экономии ресурсов нефтяных топлив применение биоэтанола как топливной добавки и как сырья для получения синтетического бензина или его высокооктановых компонентов: алкилароматических углеводородов и алканов изостроения становится реальной альтернативой. Первая попытка в России осуществить реакцию восстановительной дегидратации ряда циклических и алифатических спиртов реализована в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН [4, 16, 17], которая приводит к образованию углеводородов линейного и изостроения. Предложенный способ превращения спирта в углеводороды осуществляется на железотитановых гидридных каталитических системах.

С учетом экологических требований, предъявляемых к автомобильному транспорту, особое внимание уделяется углеводородному составу топлив. Именно этим и обусловлен повышенный спрос на изоалканы, которые обеспечивают экологическую приемлемость топлива. Поэтому способ получения изо-

алканов для моторных топлив из биоэтанола является весьма перспективным по сравнению с традиционными способами их получения из нефтяного сырья.

Важным стратегическим направлением также является использование этанола как базового сырья для нефтехимической промышленности. Так, в 1930-х годах был реализован промышленный процесс получения бутадиена из биоэтанола по методу С. В. Лебедева как стадия синтеза искусственного каучука. Однако впоследствии биоэтанол был вытеснен из этого процесса более дешевыми углеводородами, получаемыми из нефти.

К проблеме конверсии этанола вернулись только в середине 1970-х годов во время первого нефтяного кризиса и в связи с появлением катализаторов на основе цеолитов. Было показано, что в декатионированной форме некоторые цеолиты способны не только осуществлять дегидратацию спиртов, но и проявлять олигомеризующую активность. К настоящему времени в промышленности реализована только технология конверсии метанола, являющаяся стадией процесса превращения угля или природного газа в жидкие углеводороды. Конверсия этанола из-за его относительно высокой стоимости и доминирования нефти как основного углеводородного сырья до промышленной реализации пока не доведена.

Нами разработана новая реакция дегидратации ряда алифатических спиртов C_2-C_5 , приводящая к образованию углеводородов, содержащих как минимум удвоенный углеводородный остов исходного спирта. В качестве катализаторов для превращения этанола в углеводороды были выбраны цеолиты ZSM-5 [18] с различными структурирующими добавками.

Обычно для синтеза цеолитов HZSM-5 используются соли тетрапропиламмония [19], благодаря пространственной конфигурации которых атомы кремния и алюминия образуют требуемую структуру цеолита. Производство данных солей сопряжено с реализацией новой сложной технологической схемы, что увеличивает их стоимость и, как следствие, стоимость получаемого цеолита. В данной работе в качестве структурообразующих добавок были исследованы различные вещества производственного цикла капролактама: основное сырье – гексаметилендиамин (ЦКЕ-Г) и отходы – X-масло (ЦКЕ-ХМ) и спиртовая фракция (ЦКЕ-СФ), которые обеспечивали различную степень кристалличности получаемых цеолитных катализаторов и, в сочетании с различными силикатными модулями, существенным образом влияли на конверсию и селективность процесса превращения этанола.

Эксперименты по конверсии этанола проводили на установке проточного типа при температуре 400 °С, давлении до 3 атм, объемной скорости подачи сырья LHSV $W_{эт}$ (ж) 10 ч^{-1} в течение 2 ч. Газовую фракцию анализировали в среднем каждые 40 мин, жидкую фракцию анализировали после окончания эксперимента.

Состав газообразных продуктов конверсии этилового спирта определяли хроматографически на приборе «Кристалл Люкс-4000М»: насадочная колонка длиной 2 м, диаметр 3 мм, фаза – Porapak Q, газ-носитель гелий $30 \text{ см}^3/\text{мин}$,

термопрограммированный режим 30–150 °С (5 °С/мин). Концентрации газов на выходе из колонки определяли с помощью детектора по теплопроводности. Для точного отнесения пиков проводили как калибровку по индивидуальным компонентам (метан, этан, CO₂, пропан-бутановая смесь, изобутилен), так и эксперименты с одновременным детектированием ПИД-катарометр. Анализ жидкой углеводородной фракции проводили на хроматографе «Кристалл Люкс-4000М»: капиллярная колонка длиной 30 м, диаметром 3 мм, фаза – SE-30, газ-носитель гелий 20 см³/мин, термопрограммированный режим 30–175 °С (5 °С/мин). Концентрации компонентов на выходе из колонки определяли с помощью пламенно-ионизационного детектора. Для точного отнесения пиков проводили сравнение методом внутреннего стандарта. В качестве внутренних стандартов использовали химически чистые – *n*-гексан, *n*-гептан, циклогексан, *n*-нонан, *n*-декан, бензол, толуол, *орто*-ксилол, нафталин, диэтиловый эфир и этанол (96%). Время выхода остальных компонентов было определено с помощью таблиц удерживания и индексов Ковача.

Результаты исследований показали, что на всех синтезированных нами катализаторах была достигнута 100%-ная конверсия этанола, однако по селективности они существенно различались в зависимости от условий синтеза и природы структурирующей добавки (табл. 1).

Таблица 1. Соотношение продуктов реакции конверсии этанола на цеолитах группы HZSM-5 (Si/Al = 50), приготовленных с различными структурообразующими добавками ($t = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{эт}}(\text{ж}) = 10\text{ ч}^{-1}$, $P = 3\text{ атм}$)

| Катализатор | Суммарный состав продуктов за 2 ч реакции, мас.% | | | | | |
|-------------|--|-------|--------|------|----|----|
| | УВ _ж | Метан | Этилен | Этан | C3 | C4 |
| ЦКЕ-Г | 21 | 0.7 | 1.3 | 3 | 41 | 33 |
| ЦКЕ-ХМ | 3 | 2 | 90 | 1 | 2 | 2 |
| ЦКЕ-СФ | 12 | 5 | 10 | 13 | 40 | 20 |

Из табл. 1 видно, что наибольшей селективностью по жидким углеводородам обладает катализатор ЦКЕ-Г, при этом содержание пропан-бутановой фракции достигает 74 мас.%, эту фракцию можно использовать в качестве бытового топлива или сырья для производства олефинов, в том числе диеновых, с последующей реализацией их в промышленных процессах получения синтетических каучуков и других полимерных материалов. Катализатор ЦКЕ-ХМ обладает высокой активностью в реакции дегидратации этанола в этилен, обеспечивая выход этилена до 90 мас.%. Поэтому этот катализатор можно использовать для создания технологии получения чистого этилена из этанола. В настоящее время этилен получают в основном крекингом нефтяного сырья, он является одним из основных продуктов нефтехимической промышленности, применяется для синтеза полиэтилена, винилхлорида, этиленоксида и многих других органических веществ. Добавка спиртовой фракции в процессе синтеза цеолита приводит к росту активности катализаторов в реакции олигомеризации по сравнению с добавкой X-масла. Добавка гексаметилендиамина

в ходе синтеза цеолита ZSM также существенно повышает олигомеризующую активность его декатионированной формы в реакции конверсии этанола, увеличивая выход жидких продуктов (табл. 1).

Получение из биоэтанола этилена и легких олефинов C_3-C_4 , а также жидких алканов и преимущественно ароматических углеводородов, которые могут быть использованы как сырье нефтехимического синтеза или компоненты моторного топлива [18–44], позволит существенным образом расширить сырьевую базу для этих технологий. В работе [20] предложен маршрут реакций каталитического превращения спирта на цеолитсодержащих катализаторах ZSM-5 в углеводороды, где этилен – продукт дегидратации спирта, является промежуточным соединением. Далее происходит образование насыщенных и ароматических углеводородов по реакциям олигомеризации, циклизации, гидрирования. Олефины C_3-C_4 являются сырьем для синтеза многих органических веществ, используются в качестве реагентов процесса алкилирования ароматических углеводородов и мономеров для производства синтетических каучуков. Основной путь получения пропилена и бутиленов – пиролиз нефтепродуктов. При недостатке нефтяного сырья возможность получения легких олефинов из биоэтанола можно рассматривать как альтернативу существующим промышленным технологиям.

Состав полученного нами углеводородного продукта конверсии этанола приведен в табл. 2. Как видно из табл. 2, выход жидких продуктов, которые содержат олефины, углеводороды бензинового ряда и широкий набор ароматических углеводородов, составляет 26% при давлении 3 атм. Приведенные данные иллюстрируют возможности получения широкого спектра органических соединений на основе технического этилового спирта, получаемого из биосырья, что создает вполне реальные экономические предпосылки для его доминирующего положения в структуре производства более дешевых моторных топлив и сырья для нефтехимической промышленности и позволит снизить зависимость от невозобновляемых природных углеводородов, рост цен на которые является характерной чертой настоящего и будущего времени.

Таблица 2. Состав продуктов конверсии этанола на катализаторе ЦКЕ-Г(Si/Al = 50), мас.% ($t = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $W_{\text{ЭТ}}(\text{ж}) = 10\text{ ч}^{-1}$)

| Компонент | $P = 1\text{ атм}$ | $P = 3\text{ атм}$ |
|--------------------|--------------------|--------------------|
| Метан | 0.07 | 0.18 |
| Этан | 5.42 | 1.37 |
| Этилен | 2.05 | 1.81 |
| Пропан-пропилен | 24.02 | 29.79 |
| C_4 -фракция | 33.17 | 31.47 |
| C_{5-7} -фракция | 18.55 | 12.43 |
| C_{8+} -фракция | 1.18 | 0.89 |
| Бензол | 0.91 | 1.47 |
| Толуол | 5.07 | 6.76 |
| Этилбензол | 1.03 | 1.13 |

| Компонент | $P = 1$ атм | $P = 3$ атм |
|-------------------------------|-------------|-------------|
| <i>m</i> -, <i>n</i> -Ксилолы | 4.84 | 5.40 |
| <i>o</i> -Ксилол | 1.14 | 1.46 |
| Метилэтилбензолы | 2.61 | 3.23 |
| Алкилбензолы | 0.67 | 0.97 |
| Нафталины | 0.27 | 1.65 |
| Всего жидкой фракции | 20.61 | 26.20 |
| из них ароматических | 86.21 | 90.80 |

Нами показано, что цеолиты, синтезированные с добавкой гексаметилендиамина, не уступают по активности ранее исследованным традиционным цеолитам HZSM-5, синтезированным с добавкой солей тетрапропиламмония [18]. Ряд активности катализаторов ЦКЕ ($Si/Al = 50$) в реакции олигомеризации можно представить следующим образом:



Эти данные хорошо согласуются с величиной степени кристалличности образцов, что указывает на прямую связь между этими двумя параметрами, которые в сочетании позволяют существенным образом влиять на состав полученного углеводородного продукта при конверсии этанола, расширяя тем самым технические возможности синтеза различных углеводородов для нефтехимии.

Конверсия этанола на разработанных нами катализаторах типа HZSM-5 приводит к образованию насыщенных и ненасыщенных углеводородов, в том числе толуола, ксилолов и других ароматических углеводородов (табл. 2). Октановое число образующегося жидкого продукта при конверсии этанола на цеолите ЦКЕ-Г50 составило 98 по исследовательскому методу, и, учитывая отсутствие в его составе серы и азота, а также низкое содержание бензола, его можно использовать в качестве высокооктанового, экологически более чистого моторного топлива, отвечающего качеству Евро-4–5 по сравнению с топливом, получаемым из нефти. Кроме того, эти катализаторы можно рассматривать как перспективные для получения из этанола олефинов и ароматических углеводородов – важных продуктов для нефтехимической промышленности.

Таким образом, экспериментальные данные позволяют рассматривать цеолитные катализаторы на основе HZSM-5 как перспективные и открывающие возможность получения этилена, пропан-пропеновой и бутан-бутеновой фракций, углеводородов бензинового ряда и ароматических углеводородов из биоэтанола. В отсутствие нефти получение их из возобновляемого сырья станет необходимостью.

При варьировании состава цеолитного катализатора и условий проведения процесса конверсии этанола можно увеличить содержание тяжелых (в том числе и с конденсированными ядрами) ароматических углеводородов в жидкой фракции, последующее гидрирование которых водородом позволяет трансформировать их в нафтеновые углеводороды, составляющие основу топлива для реактивных двигателей.

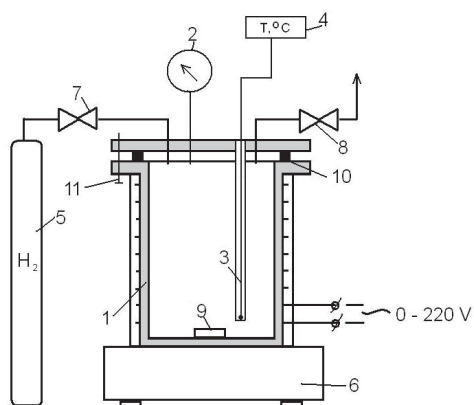


Рис. 1. Экспериментальная установка для изучения каталитического гидрирования ароматических углеводородов: 1 – автоклав; 2 – манометр; 3 – термомпара; 4 – измеритель ОВЕН; 5 – баллон с водородом, 110 атм; 6 – плитка с магнитной мешалкой; 7, 8 – вентиль; 9 – мешалка; 10 – тефлоновая прокладка; 11 – болт

Процесс гидрирования полученной углеводородной фракции проводили в автоклаве объемом 100 мл при давлении водорода 100 атм в присутствии Pt-содержащего катализатора (промышленный катализатор 3% Pt на активированном угле) (рис. 1). После продувки реактора азотом и водородом реактор нагревали до 250 °С, и при интенсивном перемешивании процесс проводился в течение 3 ч с периодической подачей водорода. После процесса конверсии биоэтанола и после гидрирования газовая и жидкая фазы анализировались на хроматографе «Кристалл-Люкс 4000М».

С помощью хромато-масс-спектрометра (рис. 2) была получена хроматограмма продуктов гидрирования.

Из хроматограммы видно, что количество ароматических соединений уменьшается, а количество нафтеновых соответственно увеличивается.

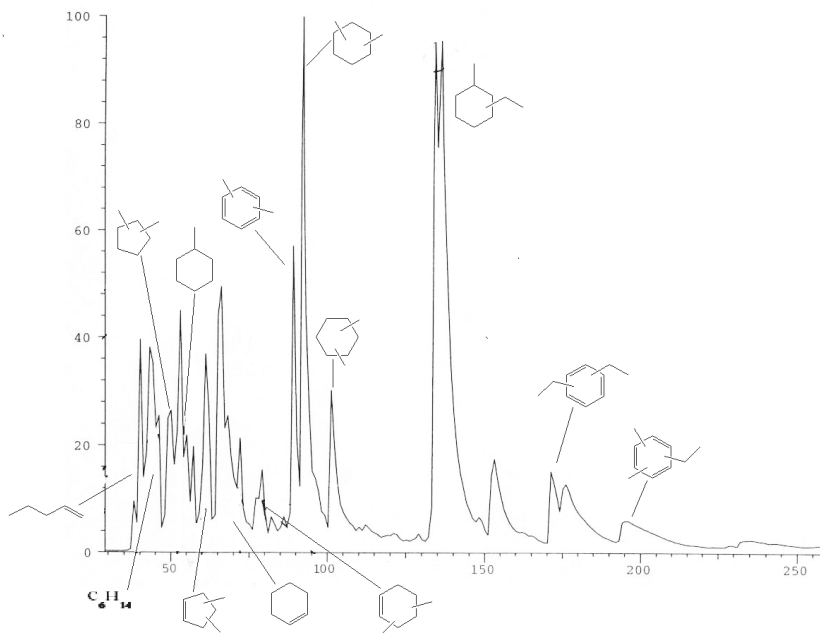


Рис. 2. Хроматограмма продуктов гидрирования

Результаты гидрирования приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты гидрирования смесей, полученных конверсией этанола

| Состав жидкой фракции | мас.% | | |
|--------------------------------|-----------------|--------------------|-------|
| | до гидрирования | после гидрирования | |
| | | 1.5 ч | 3 ч |
| C ₁ -C ₂ | 4.19 | 1.42 | 1 |
| C ₃ | 8.3 | 7.36 | 6.48 |
| C ₄ | 3.26 | 5.17 | 4.93 |
| C ₅ | 6.91 | 7.21 | 6.99 |
| Бензол | 1.08 | 0.01 | 0.01 |
| C ₆ | 11.51 | 22.41 | 22.34 |
| Толуол | 4.16 | 0.01 | 0 |
| C ₇ | 10.9 | 24.08 | 27.03 |
| Этилбензол | 2.26 | 0.96 | 0.63 |
| <i>m</i> -, <i>n</i> -Ксилолы | 9.01 | 0.42 | 0.33 |
| C ₈ | 0.1 | 1.19 | 1.05 |
| <i>o</i> -Ксилол | 2.03 | 0.25 | 0.21 |
| C ₉ | 3.65 | 9.88 | 18.17 |
| Метил-, этилбензол | 15.53 | 10.05 | 1.34 |
| C ₁₀ ароматика | 17.11 | 9.58 | 9.49 |
| Сумма | 100 | 100 | 100 |
| Сумма ароматики | 51.18 | 21.28 | 12.01 |

Приведенные в табл. 3 экспериментальные результаты показывают, что количество ароматических углеводородов снижается по сумме от 51%, в зависимости от глубины гидрирования, до 21–12%. При этом в конечном продукте практически отсутствует бензол. Таким образом, полученная фракция после гидрирования может быть использована как реактивное топливо.

В табл. 4 приведены фактические численные значения нормируемых техническими требованиями основных показателей реактивного топлива. Как видно из таблицы, опытный образец № 4 соответствует нормативным требованиям к синтетическому биотопливу для авиационных газотурбинных двигателей.

Таблица 4. Основные показатели реактивного топлива

| № | Показатель | Нормы по ТТ | Образец № 1 | Образец № 2 | Образец № 3 | Образец № 4 |
|---|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не менее | 755 | 775 | 755 | 855 | 790 |
| 2 | Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее | 43120 | | | | 43100 |
| 3 | Высота некопящего пламени, мм, не менее | 25 | | | | 31 |
| 4 | Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже | 28 | | | | 25 |
| 5 | Температура начала кристаллизации, °С, не выше | -60 | | | | Ниже -60 |

| № | Показатель | Нормы по ТТ | Образец № 1 | Образец № 2 | Образец № 3 | Образец № 4 |
|---|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 6 | Массовая доля ароматических углеводородов, %, не более | 22 | 51.18 | 18.64 | 51.39 | 6.9 |
| 7 | Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ топлива, не более | 4 | | | | 3.0 |
| 8 | Массовая доля общей серы, %, не более | 0.1 | Отсутствие | | | |
| 9 | Массовая доля нафталиновых углеводородов, %, не более | 1.5 | | | | 0.06 |

Таким образом, впервые в России по Техническим требованиям Центрального института авиационного моторостроения им. П. И. Баранова (ЦИАМ) в Московском государственном университете тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова совместно с ЦИАМ созданы опытные образцы жидкого синтетического углеводородного топлива для авиационных газотурбинных двигателей из биосырья.

Для увеличения плотности жидкого углеводородного сырья, получаемого конверсией биоэтанола, использовали спиртовые смеси этанол-изопропанол, этанол-бутанол, этанол-изобутанол различного соотношения. Влияние других спиртов на качество продуктов, полученных в процессе конверсии указанных смесей, приведено в табл. 5.

Таблица 5. Продукты конверсии смесей спиртов на цеолитных катализаторах ($t = 390\text{--}410\text{ }^{\circ}\text{C}$, объемная скорость (по жидкому сырью) = 2 ч^{-1})

| Компоненты | Этанол | Этанол + <i>i</i> -пропанол (25%) | Этанол + бутанол (10%) | Этанол + <i>i</i> -бутанол (25%) |
|--------------------------------|--------|-----------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| C ₁ –C ₂ | 0.5 | 0.88 | 0.15 | 0.18 |
| C ₃ | 0.13 | 0.64 | 4.58 | 5.84 |
| C ₄ | 0.09 | 3.57 | 4.43 | 4.73 |
| C ₅ | 2.52 | 2.31 | 1.41 | 1.5 |
| Бензол | 2.54 | 0.83 | 0.48 | 0.71 |
| C ₆ | 35.62 | 21.38 | 13.63 | 9.25 |
| Толуол | 0.54 | 11.85 | 13.99 | 12.32 |
| C ₇ | 4.72 | 9.81 | 8.43 | 5.78 |
| Этилбензол | 4.41 | 4.44 | 4.68 | 4.37 |
| <i>m</i> -, <i>n</i> -Ксилолы | 21.54 | 16.65 | 17.36 | 16.64 |
| C ₈ | 0.2 | 1.04 | 0.2 | 0.4 |
| <i>o</i> -Ксилол | 4.93 | 4.05 | 3.97 | 3.89 |
| C ₉ | 1.53 | 2.05 | 0.73 | 1.54 |
| Метил-, этил-бензол | 3.03 | 5.47 | 3.95 | 4.33 |
| C ₁₀ аром | 17.7 | 15.03 | 22.01 | 28.52 |
| Сумма | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Сумма ароматики | 54.69 | 58.32 | 66.44 | 70.78 |

Из полученных данных видно, что сумма ароматических углеводородов и удельный вес в ней тяжелой фракции существенно возрастают под влиянием изобутанола. Сумма ароматики повышается от 55 до 70%, а концентрация C_{10} ароматики увеличивается от 18 до 29%.

Таким образом, разработанная технология для двухстадийного превращения этанола позволяет получать биотопливо с заданными характеристиками, что позволяет рекомендовать рассмотренный каталитический процесс к промышленной реализации.

Другим возможным направлением переработки этанола является разработанный нами процесс его паровой конверсии в чистый водород, который затем может быть использован в топливных элементах для получения экологически чистой электроэнергии для автомобилей нового поколения [45].

Представленные данные свидетельствуют, что каталитическая конверсия этанола, полученного ферментацией биомассы, является альтернативой традиционным процессам переработки нефтяного сырья.

В заключение необходимо отметить, что на мировом рынке в последнее время происходит существенное увеличение объемов производства топливного этанола – продукции лучшего качества, более экологичной и социально значимой, способствующей развитию смежных отраслей, обеспечивающих создание дополнительных рабочих мест, и, в целом, увеличению ВВП. При этом если в некоторых случаях стоимость топливного этанола может быть выше нефтяного топлива, в зависимости от ситуации на рынке нефтяного сырья, то во всех странах, производящих биоэтанол, включается государственное экономическое регулирование в виде льготного налогообложения, снижения акцизных сборов и государственных дотаций.

Правительство Бразилии, стимулируя производство топливного биоэтанола, не облагает его акцизными сборами. В США правительство существенным образом влияет на рост производства этанола в стране путем предоставления налоговых льгот компаниям, использующим этанол в производстве моторных топлив, одновременно принимая жесткие экологические стандарты относительно нефтяных бензинов и состояния воздуха в крупных городах. Во Франции и Швеции налоговое законодательство освобождает от налога топливо, содержащее биоэтанол, а Европейский парламент в своей резолюции подчеркивает, что в связи с важностью использования биологического топлива для сохранения окружающей среды, а также для повышения его конкурентоспособности на рынке нефтепродуктов биологическое топливо будет освобождаться от налогов. Украина, Казахстан и страны Балтии идут по пути Европы и разрабатывают специальные законы, стимулирующие производство биоэтанольного топлива.

В настоящее время Россия, обладая значительными запасами нефти, пока остается в стороне от мировых тенденций по производству и применению топливного этанола. В России нет законодательно утвержденного понятия «топливный этанол», а любой производимый этиловый спирт считается

пищевым и облагается высоким акцизом. Учитывая высокие темпы мирового развития производства топливного этанола, правительству России необходимо провести значительную реконструкцию экологического законодательства, направленного на сближение с принятыми европейскими нормами. Решив законодательные и технические проблемы и встав на путь развития производства и применения топливного этанола, получаемого из биологического сырья, Россия получит: дополнительный рост ВВП; создание рабочих мест, особенно в депрессивных сельских районах; рост доходов фермеров, оживление региональной экономики; создание альтернативных технологий получения исходных продуктов для нефтехимической промышленности; контроль цен на бензин; чистый воздух в мегаполисах.

Литература

- [1] Розовский А. Я. // Российский химический журнал. 2003. Т. XLVII, № 6. С. 53.
- [2] Третьяков В. Ф., Бурдейная Т. Н. // Российский химический журнал. 2003. Т. XLVII, № 6. С. 48.
- [3] Данилов А. М., Каминский Э. Ф., Хавкин В. А. // Российский химический журнал. 2003. Т. XLVII, № 6. С. 4.
- [4] Волков В. В., Фадеев А. Г., Хотимский В. С. и др. // Российский химический журнал. 2003. Т. XLVII, № 6. С. 71.
- [5] Рыков В. // Энергетика и промышленность России. 2003. № 2. С. 35.
- [6] Кухаренко А. А., Винаров А. Ю., Сидоренко Т. Е., Бояринов А. И. Интенсификация микробиологического процесса получения этанола из крахмал- и целлюлозосодержащего сырья. М.: Изд-во ФИПС, 1999. 93 с.
- [7] Wheals A. E., Basso L. C., Alves D. M., Amorim H. V. // Trends in biotechnology. 1997. Vol. 17. P. 482.
- [8] Zalvidar J., Nielsen J., Olsson L. // Applied Microbiology and Biotechnology. 2001. Vol. 56. P. 17.
- [9] Nieves R. A., Ehrman C. I., Adney W. S. et al. // World Journal of Microbiology and Biotechnology. 1998. Vol. 14. P. 301.
- [10] Boudet M., Kajita S., Grima-Pettenati J., Goffner D. // Trends in plant science. 2003. Vol. 8. P. 576.
- [11] McMillan J. D. // Renewable energy. 1997. Vol. 10. P. 295.
- [12] Рассказчикова Т. В., Капустин В. М., Карпов С. А. // Химия и технология топлив и масел. 2004. № 4. С. 3.
- [13] Кириллов Н. Г. // Энергетика и промышленность России. 2002. № 3. С. 6–7.
- [14] Терентьев Г. А., Тюков В. М., Смаль Ф. В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. М.: Химия, 1989. С. 272.
- [15] Емельянов В. Е., Аксёнов В. И., Понадий О. М. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. № 11. С. 10.
- [16] Пат. 2220941 (2004). Россия / М. В. Цодиков, В. Я. Кугель, Ф. А. Яндиева.
- [17] Цодиков М. В., Кугель В. Я., Яндиева Ф. А. и др. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 6. С. 904.
- [18] Третьяков В. Ф., Макарафи Ю. И., Третьяков К. В. и др. // Катализ в промышленности. 2010. № 5. С. 10.
- [19] Otake M. // Zeolites. 1994. Vol 14, N 1. P. 155–162.
- [20] Talukdar A. K., Bhattacharyya K. G., Sivasanker S. // Applied Catalysis. 1997. Vol. 148. P. 357.
- [21] Le Van Mao R., Nguyen T. M., McLaughlin G. P. // Applied Catalysis. 1989. Vol. 48. P. 265.
- [22] Allridge G. A., Verikios X. E., Mutharasan R. // Industrial and engineering chemistry. Process design and development. 1984. Vol. 23. P. 733.

- [23] Costa E., Uguina A., Aguado J., Hernandez P. J. // *Industrial and engineering chemistry. Process design and development*. 1985. Vol. 24. P. 239.
- [24] Oudejans J. C., Van Den Oosterkamp P. F., Van Bekkum H. // *Applied Catalysis*. 1982. Vol. 3. P. 109.
- [25] Пат. 4621164 (1986). США / M. M. Chang, G. T. Tsao, A. W. Anderson.
- [26] Bun S., Nishiyama S., Tsuruay S., Masai M. // *Applied Catalysis*. 1990. Vol. 59. P. 13.
- [27] Le Van Mao R., Levesque P., Mclaughlin G., Dao L. H. // *Applied Catalysis*. 1987. Vol. 34. P. 163.
- [28] Пат. 4698452 (1987). США / Le Van Mao R., Dao Le H.
- [29] Moser W. R., Thompson R. W., Chiang C., Tong H. // *Journal of catalysis*. 1989. Vol. 117. P. 19.
- [30] Nguyen T. M., Le Van Mao R. // *Applied Catalysis*. 1990. Vol. 58. P. 119.
- [31] Le Van Mao R., Nguyen T. M., Yao J. // *Applied Catalysis*. 1990. Vol. 61. P. 161.
- [32] Tsakiris C., Pop G., Ivanescu D. et al. // *Revista de chimie*. 1995. Vol. 46. P. 214.
- [33] Vestberg T. // *Acta Academia Aboensis, Ser. B*. 1985. Vol. 45. P. 11.
- [34] Chang C. D., Lang W. H., Smith R. L. // *Journal of catalysis*. 1979. Vol. 56. P. 169.
- [35] Anunziata O. A., Orio O. A., Herrero E. R. et al. // *Applied Catalysis*. 1985. Vol. 15. P. 235.
- [36] Пат. 3928483 (1975). США / C. D. Chang, A. J. Silvestri, R. L. Smith.
- [37] Пат. 3936353 (1976). США / N. Y. Chen.
- [38] Пат. 4156698 (1979). США / F. S. Dwyer, A. B. Schwartz.
- [39] Пат. 4690903 (1987). США / Chen N. Y., Miale J. N.
- [40] Choudhary V. R., Sansare S. D. // *Applied Catalysis*. 1984. Vol. 10. P. 147.
- [41] Chaudhuri S. N., Halik C., Lercher J. A. // *Journal of molecular catalysis*. 1990. Vol. 62. P. 289.
- [42] Aguayo A. T., Gaubo A. G., Tarrío A. M. et al. // *Journal of chemical technology and biotechnology*. 2002. Vol. 77. P. 211.
- [43] Сеттерфилд Ч. *Практический курс гетерогенного катализа*. М.: Мир, 1984. 520 с.
- [44] Третьяков В. Ф., Макаффи Ю. И., Третьяков К. В. и др. // *Катализ в промышленности. Биотопливо – энергоносители из возобновляемого сырья*. 2010. № 5. С. 11.
- [45] Третьяков В. Ф., Якимова М. С., Третьяков К. В. // *АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо*. 2012. № 7(67). С. 3.

РОЛЬ ТОРФА И ТОРФЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ПРИРОДЕ И ЖИЗНИ ЧЕЛОВЕКА

И. И. Лиштван

*Институт природопользования НАН Беларуси,
Беларусь, 220114, г. Минск. ул. Ф. Скорины, 10,
e-mail: nature@ecology.basnet.by*

Реферат: *оценена энергетическая и сельскохозяйственная значимость торфа для решения проблем энергетики, сельского хозяйства и промышленности Республики Беларусь. Охарактеризованы продукты комплексной переработки торфа: органические и органоминеральные удобрения, биостимуляторы роста и кормовые добавки, сорбционные материалы для поглощения вредных и токсичных веществ.*

Ключевые слова: *торфяные месторождения, запасы торфа, надмолекулярная структура торфа, торфяное топливо, торфяные продукты и материалы.*

Торфяные месторождения как природные образования широко распространены на земном шаре, являясь медленно возобновляемыми природными комплексами. Время их образования исчисляется тысячелетиями. Прирост торфа не превышает 1 мм в год или примерно 1 т на гектар.

Торфяные залежи имеют большую биологическую продуктивность, а их роль в образовании органического вещества на Земле и выделении кислорода аналогична или выше роли леса. Общеизвестна исключительно высокая роль торфяных месторождений в формировании местного климата и создании специфических условий для функционирования биологического разнообразия животного и растительного мира.

Торфяные месторождения и торфяные болота выполняют весьма важные биосферные функции: аккумулятивную, биологическую, межкруговоротную, ландшафтную, газорегуляторную, геохимическую, гидрологическую и климатическую.

Важнейшими из этих функций являются:

гидрологическая, обеспечивающая определенный водный режим на значительных территориях благодаря специфическим водоудерживающим свойствам торфа;

атмосферно- и водоочистительная, заключающаяся, прежде всего, в очистке атмосферного воздуха от углекислого газа и пополнении его кислородом. Водоочистительная функция торфяных месторождений проявляется в очистке поверхностных и грунтовых потоков воды благодаря определенным сорбционным свойствам торфа;

климаторегулирующая функция торфяных месторождений относится к воздействующим факторам регионального и местного уровней и связана с особенностями таких физических характеристик залежей, как теплоемкость, теплопроводность, плотность, альbedo и др.

На территории Беларуси сформировались торфяные месторождения с глубиной торфяного слоя до 9,0 м. Вместе с аккумуляцией торфа происходит аккумуляция энергии и биогенных химических элементов – углерода, кислорода, водорода, азота, серы, фосфора, кальция, магния, железа и многих других элементов, входящих в состав растений-торфообразователей, питающих вод и веществ, поступающих с атмосферными осадками. Торфяные месторождения являются мощными аккумуляторами воды благодаря высокой влагоемкости торфа, равной 650–3000% по отношению к сухой массе. Роль торфяных месторождений в формировании гидрологического режима вполне очевидна, особенно вблизи озер и в поймах рек.

Особенно актуально наведение порядка в использовании выбывших из эксплуатации торфяных месторождений, значительная часть которых была передана сельскому хозяйству, но оказалась непригодной для этих целей по своим природно-генетическим характеристикам. Например, в Брестской области такие земли занимают площадь 3795,5 га, в Гродненской – 7121 га, в Минской – 8090,5 га, в Могилевской – 1231,1 га. Основные причины непригодности таких земель для сельского хозяйства – подтопление, подстиление сапропелем, мергелем, другими карбонатными породами. Для этих территорий рекомендовано изменить направление использования с сельскохозяйственного на природоохранное или лесохозяйственное. Минимальный вынос растворенных веществ с 1 га выработанного торфяного месторождения ежегодно составляет 0,45 т органических и 0,55 т минеральных соединений, которые загрязняют воды водоприемников и подземные воды.

Как известно, в недрах Республики Беларусь имеются значительные запасы торфа и сапропелей, освоение которых может оказать значительное влияние на топливно-энергетический потенциал республики и производство материалов промышленного, сельскохозяйственного, химического и природоохранного назначений. При выборе направлений использования торфа следует учитывать его структуру, состав, физико-химические свойства, так как в природе встречаются около 40 видов торфа, отличающихся по условиям водно-минерального питания и уровням биохимического распада различных растений-торфообразователей: древесных, травяных, моховых групп. С физико-химических позиций тем не менее во всех видах торфа основу агрегатного состава представляют структуры переплетения остатков растений-торфообразователей, надмолекулярные комплексы продуктов распада (в основном гуминовых веществ) и индивидуальных веществ органических и минеральных составляющих, находящихся в равновесии с водным раствором низко- и высокомолекулярных веществ. Неорганические соединения представлены в торфе нерастворимыми минералами разной природы, адсорбционными образованиями минералов с гуминовыми веществами, неорганическими компонентами торфяной воды (макро- и микроэлементами), ионообменными гетерополярными органоминеральными производными. Основная кинетическая единица торфяных систем – проницаемые для молекул воды и ионов

агрегаты-ассоциаты макромолекул сосуществующих компонентов. Это упорядоченные участки продуктов распада и целлюлозы, или зародыши новой фазы, наряду с агрегатами битумов, ориентированными участками трудно- и легкогидролизуемых веществ и нерастворимыми неорганическими соединениями, труднопроницаемыми для молекул воды и ионов. По мере высушивания упорядоченность структуры торфа, а следовательно, и его гетерогенность возрастают.

В торфе при определении направления использования следует учитывать наличие макро- и микроструктуры. Древесные, травяные и моховые неразложившиеся остатки образуют легкодеформируемые структуры переплетения, степень развития которых определяется в основном уровнем биохимического распада исходных растений. Микроструктуры торфа формируют надмолекулярные образования органических и минеральных соединений. Если эти соединения объединены в ассоциаты (агрегаты), то они выделяются как внутри- и межагрегатные структуры разной компактности. Наличием таких структур определяются деформационные, упругокинетические и реологические характеристики торфа и особенности внутри- и межагрегатных связей, в основе которых лежат взаимодействия между активными функциональными группами посредством водородных связей, межмолекулярных и ионных сил. Основные закономерности в структурообразовании торфа зависят от его ботанического состава, степени разложения и условий торфообразования, химического состава среды. К торфяным системам применимо правило динамического дисперсионного равновесия: компактноагрегированное состояние \rightleftharpoons гель \rightleftharpoons золь \rightleftharpoons истинный раствор.

Гидрофильность торфа обусловлена наличием в структуре его компонентов активных функциональных групп, способных связывать молекулы воды за счет водородных связей и межмолекулярных сил. Гидрофобные компоненты торфа (в основном битумы) термодинамически и агрегативно неустойчивы и в объеме торфяной массы сосуществуют с другими составляющими торфа.

Таким образом, с физико-химических позиций торф – это сложная многофракционная полуколлоидно-высокомолекулярная система с признаками микромозаичной гетерогенности.

Из твердых горючих ископаемых наиболее широкое применение в экономике страны получил торф, издавна используемый в Беларуси как топливо, органические и минерально-органические удобрения, химико-технологическое сырье, продукты и материалы для охраны окружающей среды. Гидротехнически мелиорированные торфяные месторождения (около 1 млн га) существенным образом изменили экономику аграрного сектора страны. В машиностроении, в том числе и оборонном, широко использовался торфяной воск (400 т) в точном литье по выплавляемым моделям и в производстве полиуретановых изделий для автомобильной промышленности. Построен завод горного (торфяного) воска. Многие работы по торфу и сапропелю освоены сельским хозяйством. Биологически активные вещества на основе гуминовых

соединений торфа показывают высокий эффект в земледелии и животноводстве. Торф, сапрпель и продукты их переработки находят применение в химической промышленности, охране окружающей среды, здравоохранении.

Торфяные месторождения Беларуси (более 9 тыс.) занимают более 14% ее территории с первоначальными запасами 5.4 млрд т. Ныне общая площадь торфяных месторождений оценивается в 2.4 млн га с геологическими запасами 4.128 млрд т. Промышленные запасы торфа – 600–800 млн т, значительные площади находятся в земельном (38%) и природоохранном (17%) фондах. Из нераспределенного фонда (36%), разрабатывается только 8% (рис. 1).

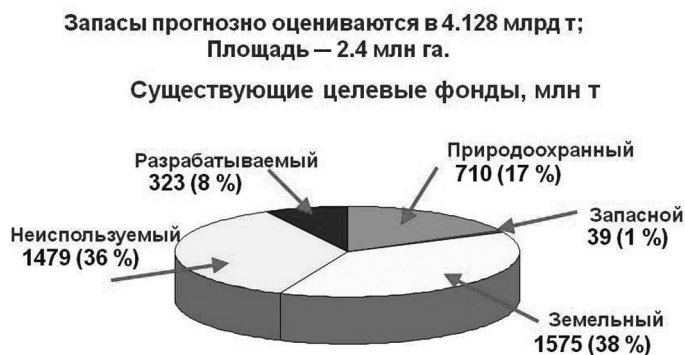


Рис. 1. Современное состояние торфяного фонда Республики Беларусь

Важную роль в использовании и охране торфяных месторождений сыграло Постановление Совета Министров Республики Беларусь от 25 ноября 1991 г. № 440 «О схеме рационального использования и охраны торфяных ресурсов Республики Беларусь на период до 2010 года». В настоящее время разрабатывается новая схема на период до 2030 г.

Организации Минэнерго разрабатывают 43 торфяных месторождения общей площадью 28.8 тыс. га, запасы торфа которых оцениваются в 91.2 млн т (рис. 2). Однако отведено только 10 тыс. га земель торфяных месторождений с запасами торфа 32.5 млн т. Максимальный объем отвода земель достигнут в 2012 г. и составил 2.4 тыс. га. Не отведенная предприятиям часть перспективных для добычи торфа земель торфяных месторождений оценивается в 43 тыс. га, запасы торфа на которых составляют около 135 млн т. Таким образом, общая площадь земель для добычи торфа оценивается в 54 тыс. га с запасами 167.5 млн т, что при добыче торфа в количестве 4.5–5.0 млн т в год обеспечит действующие предприятия сырьевыми ресурсами (при своевременном отводе площадей земель для добычи торфа) более чем на 30 лет, а при использовании промышленных запасов – более 150 лет.

В решении проблем добычи торфа следует отметить Постановление Совета Министров Республики Беларусь от 17.06.2011 г. № 794 «О некоторых вопросах добычи торфа и оптимизации системы особо охраняемых территорий», предписывающее в установленные постановлением сроки исключить

из особо охраняемых территорий земельные участки 8 торфяных месторождений площадью 3350 га из 108 807 га охраняемых на этих месторождениях. В целом, ныне добыча торфа ведется на 10–12,5 тыс. га, а в природоохранном фонде – около 400 тыс. га, что не может изменить состояние природных комплексов на торфяных месторождениях. Кроме того, теперь совместно с биологами отрабатывается по новым критериям состав природоохранного фонда с учетом запасов торфа, его состава и свойств, с расчетом экономических показателей комплексного использования торфяных месторождений и отработанных технологий глубокой переработки торфа.

Торфяная отрасль Республики Беларусь состоит из 25 организаций, осуществляющих добычу и переработку торфа, 19 организаций осуществляют выпуск топливных брикетов. Площадь торфяного фонда составляет 2.4 млн га, промышленные запасы торфа 600–800 млн т.



В настоящее время разрабатывается 43 торфяных месторождения площадью 28,8 тыс. га, запасы торфа оцениваются в 91,2 млн т. Общая численность работающих составляет 7,1 тыс. человек.

Рис. 2. Предприятия торфяной отрасли

Все это обуславливает необходимость более широкого использования разработанных технологий для производства из торфа различных видов топлива, органических и органоминеральных удобрений, удобрительных смесей, грунтов и мелиорантов почв, биостимуляторов роста и кормовых добавок, сорбционных материалов для поглощения вредных и токсичных веществ, в том числе тяжелых металлов и радионуклидов, торфо-щелочных реагентов для буровых работ и производства строительных материалов, лекарственных средств, изделий бытовой химии, косметики, полиграфии и других продуктов. При этом экономическая эффективность производства продуктов комплексной переработки торфа на порядок выше использования торфа на топливо, эта оценка современного состояния и практика использования торфяных месторождений свидетельствуют о том, что разрабатываемый торфяной фонд может составить 1,1–1,2 млрд т с промышленными запасами 600–800 млн т.

Развитие торфяной отрасли республики и комплексного использования торфяных и сапропелевых ресурсов на долгосрочный период определено Государственной программой «Торф» на 2008–2010 гг. и на период до 2020 г., принятой правительством страны 25 ноября 1991 г. (Указ № 40) и в новой

редакции 26 декабря 2012 г. (Указ № 1200). Государственные заказчики программы – Минэнерго и Минсельхозпрод. В соответствии с приказом НАН Беларуси от 13.12.2008 г. № 15 Институт природопользования определен головной организацией-исполнителем в части научного сопровождения ГП «Торф». Ответственным за научное сопровождение и выполнение научно-технических проектов программы назначен академик И. И. Лиштван.

Мероприятия ГП «Торф» разрабатываются на каждый год, утверждаются правительством и предусматривают:

- оценку и увеличение использования торфяных ресурсов;
- развитие торфодобывающих и торфоперерабатывающих производств для нужд энергетики;
- увеличение использования торфа и сапропеля в сельском хозяйстве;
- минимизацию воздействия освоения торфяных месторождений на окружающую среду.

Программа разработана в соответствии с директивой Президента Республики Беларусь от 14 июня 2007 г. № 3 «Экономия, бережливость – главные факторы экономической безопасности государства» с учетом увеличения доли использования в республике местных топливно-энергетических ресурсов в производстве электрической и тепловой энергии в 2012 г. до 25%, 2015 г. – до 30%.

При реализации ГП «Торф» за период 2009–2012 гг. добыто 13,9 млн т торфа, в 2011 г. – 3 млн 164 тыс. т, 2020 г. – 5,1 млн т, произведено более 6,4 млн т брикетов (2011 г. – 1 млн 359 тыс. т, в 2015 г. – 1,5 млн т) (рис. 3, табл. 1). Проводится поэтапная реконструкция и модернизация брикетных заводов. Общий объем использования средств ИФ Минэнерго на выполнение ГП «Торф» за 2008–2012 гг. составил 771 млрд руб.



Рис. 3. Добыча торфа по видам продукции в 2013 г.

Таблица 1. Плановые показатели производства торфяной продукции

| Вид использования | 2015 г. | 2020 г. |
|---|---------|---------|
| Энергетическое использование, млн т у. т. | 1.4 | 1.5 |
| Сельскохозяйственное, тыс. т | до 3000 | 3000 |
| В том числе: | | |
| топливных брикетов, тыс. т | 1400 | 1500 |
| торфа кускового, тыс. т | 65 | 123 |
| верхового кипованного, тыс. т | | 50–60 |
| торфяных грунтов, тыс. т | | 15 |
| торфа для потребителей, тыс. т | | 700 |

Часть этих средств была направлена на выполнение ряда проектов по повышению эффективности торфяной отрасли. Разработаны и изготовлены машины по добыче и сушке кускового и фрезерного торфа, для болотно-подготовительных работ, транспорта, освоено производство торфобрикетного пресса, барабанной сушилки для брикетных заводов, введен в эксплуатацию в УП «Витебскоблгаз» цех по производству питательных грунтов и киповке торфа. В 2013 г. начато строительство аналогичного производства в ОАО «Торфопредприятие Глинка» Столинского района Брестской области, а также автоматизированного опытно-промышленного блочно-модульного мини-завода (20 тыс. т) по производству топливных брикетов на основе торфа, а также по производству топливных пеллет из смеси торфа с сельскохозяйственными отходами и растительным сырьем. За период 2008–2012 гг. изготовлено и закуплено 1.1 тыс. единиц техники. Модернизировано 18 брикетных заводов.

Торфяные брикеты повсеместно используются населением как коммунально-бытовое топливо, топливо на ТЭЦ и цементных заводах, поставляются на экспорт. Тем не менее как раньше, так и теперь отрасль мало производит продукции глубокой переработки торфа.

Широкая распространенность торфа в Беларуси и высокая ценность его органической части обуславливают также необходимость комплексного подхода к использованию торфа и получению широкого набора разнообразных продуктов и материалов, не имеющих аналогов при переработке других видов природных ресурсов, что и предусматривается научным разделом Государственной программы «Торф», включая создание альтернативных производств по глубокой переработке отдельных видов торфа с получением продуктов и материалов сельскохозяйственного, химико-технологического, топливно-энергетического, бальнеологического и природоохранного назначений. Виды продукции и их стоимость, которые могут быть получены из 1 т фрезерного торфа, представлены на рис. 4.

Сельскохозяйственное использование торфа и сапропеля развивается в стране в соответствии с ГП «Торф» по трем направлениям:

использование мелиорированных торфяных почв (в последние 20–25 лет новое осушение практически не ведется);

приготовление органических и органоминеральных удобрений, грунтов, компостов;

биохимическая переработка торфа с получением биологически активных гуминовых стимуляторов роста, кормовых добавок и других продуктов.

Финансирование научно-технических проектов: 2009 г. – 720 млн руб.; 2010 г. – 850 млн руб.; 2011 г. – 1100 млн руб.; 2012 г. – 1350 млн руб.; 2013 г. – 2639 млн руб.



Рис. 4. Товарная продукция из 1 т фрезерного торфа стоимостью 16 долл. США

В ГП «Торф» на сельскохозяйственные цели предусматривается использовать в 2010 г. – 850 тыс. т торфа, в 2015 г. – 1800 тыс. т и в 2020 г. – 3000 тыс. т торфа, что позволит производить соответственно 2700, 5760 и 9600 тыс. т компостов. В связи с недостаточным финансированием ГП «Торф» по этому направлению добывалось значительно меньше торфа. Для сравнения следует отметить, что в советское время для этих целей добывалось около 20 млн т торфа, что позволило повсеместно создать положительный баланс гумуса в земледелии. Сегодня, по данным оценки балльности почв, в 60% районов страны отрицательный баланс гумуса, а это снижение естественного плодородия, безвозвратные потери минеральных удобрений в результате их вымывания из легких почв и снижение качественных показателей сельскохозяйственной продукции. В связи с этим следует отметить рекомендации Международного форума РИО+20 по зеленому органическому земледелию. По данным Института почвоведения и агрохимии, при снижении уровня применения органических удобрений за счет снижения почвенного плодородия недобор продуктивности сельскохозяйственных культур может составить 90 млрд руб. в год. И сегодня в связи с недостаточным финансированием выполнение работ в планируемых объемах не представляется возможным. Следует еще

отметить (из письма Минсельхозпрода), что сельскохозяйственным организациям государственная поддержка по закупке удобрений и биостимуляторов на основе торфа не оказывается, так как денежных средств недостаточно даже для обеспечения финансирования закупки отечественных минеральных макроудобрений.

Что касается научных исследований по использованию торфа и продуктов его переработки в сельском хозяйстве, то в соответствии с выделенным объемом финансирования (2009–2012 гг.) 3.6 млрд руб. на четыре года получены важные научные и практические результаты:

разработана ресурсосберегающая система адаптированного сельскохозяйственного использования торфяных почвенных комплексов Белорусского Полесья, реализация которой обеспечивает устойчивую продуктивность не ниже 6–8 т/га кормовых единиц, сохранение ежегодно 4–5 т/га органического вещества от минерализации и эрозии, ожидаемый экономический эффект 980 тыс. долл. США. Кроме того, намечено выполнение двух проектов по формированию самовозобновляющихся луговых агроценозов и модернизации мелиоративных систем на торфяных почвах Полесья.

разработана и прошла опытно-промышленную проверку технология производства высокоэффективных жидких комплексных микроудобрений с микроэлементами на основе гуматов торфа (рис. 5, 6). В 2012 г. произведено 50 434 л удобрений на сумму 29 тыс. долл. США. Разработано технико-экономическое обоснование (ТЭО) строительства цеха. В среднем за 6 лет испытаний (совместно с Институтом почвоведения и агрохимии) стоимость прибавки урожая составила 0.5–0.7 млн руб. с 1 га по зерновым культурам, до 2.1 млн руб. по сахарной свекле;



- Хелатная и органо-минеральная формы
- Норма расхода: 1.0-1,5 л/га (коэф. энерг. эфф. - 52-187)
- Стоимость: 33-41 тыс. руб./л
- Экономия ресурсов на внесении за счёт комплексности действия (стимуляция роста растений + микроудобрение): до 1 кг у.т./га
- Снижение проходов техники и нагрузки на почву: в 2 раза
- Экологическая совместимость технологий
- Дешевле импортных средств на 15-30 %

ОАО «Зеленоборское» Смоленвичского района.
Производственная мощность - 450 000 литров в год

Рис. 5. Производство и применение комплексных гуминовых микроудобрений «Элегум»

| Прибавки урожайности, ц/га | |
|--|--|
| Озимая пшеница | |
| Предпосевная обработка семян - 4,5...4,8 <i>повышение содержания белка и клейковины в зерне</i> | Некорневая подкормка 5,4...6,0 <i>повышение содержания белка и клейковины в зерне</i> |
| Ячмень | |
| Предпосевная обработка семян - 4,2 | Некорневая подкормка 4,3...5,8 <i>Увеличение сбора белка на 0,7...1,1</i> |
| Сахарная свёкла | |
| Некорневая подкормка – 17...51; <i>увеличение выхода сахара на 1,9...8,3</i> | |



Рис. 6. Эффективность комплексных гуминовых микроудобрений «Элегу́м»

технология производства регуляторов роста растений – гидрогумата, оксигумата, оксидата в качестве кормовых добавок (рис. 7);

ГИДРОГУМАТ, ОКСИГУМАТ, ОКСИДАТ ТОРФА – экологически безопасные регуляторы роста растений гуминовой природы, получаемые путем химической переработки торфа. Выпускаются на 4 промышленных установках общим объемом около 1000 т в год для АПК и населения. Стоимость -- 4000-7000 руб/кг.



Повышают энергию прорастания и всхожесть семян, активизируют рост и развитие растений и их иммунитет. Повышают урожайность культур на 10-25% и качество с/х продукции: увеличивают содержание белка, витаминов, сахаров, снижают уровень нитратонакопления. Используются как добавки к минеральным удобрениям.

Рис. 7. Регуляторы роста растений из торфа

технология производства импортозамещающего консерванта плющеного зерна и кормов из торфа (Гумоплюс) (рис. 8);

ресурсосберегающая технология компостирования полужидкого навоза с торфом и другими компонентами (на сельскохозяйственном производственном кооперативе (СПК) «Городея» Несвижского р-на, СПК им. Денщикова Гродненского р-на; СПК им. А. Невского Бобруйского р-на);

Предназначен для консервирования влажного плющеного зерна колосовых культур и кукурузы. В 2011 г. организовано производства нового консерванта на промышленной установке «ЧервеньАГРО». Его выпуск составляет 200 т в год. Потребность кормопроизводства – 500 т в год, что требует расширения выпуска. Стоимость Гумоплюса – 0.5 у.е./кг, импортных консервантов – от 1.9 у.е. Расход на 1 т плющеного зерна – 4–5 кг, затраты – 2.5–3.0 у.е., АИВ-3 – 7.6 у.е.



Преимущества в сравнении с финским консервантом АИВ-3: экологически безопасен (4-й класс опасности, АИВ-3 – 3-й класс); обеспечивает более высокую сохранность питательных веществ зерна; способствует повышению переваримости корма на 3.7%, накоплению белкового азота в мясе молодняка КРС на 6%

Рис. 8. Импортозамещающие консерванты влажного плющеного зерна из торфа «Гумоплюс»

технология производства комплексного препарата на основе продуктов переработки торфа и ризосферных бактерий для защиты растений от болезней и стимуляции их роста. Препарат прошел государственную регистрацию и включен в Государственный реестр средств защиты растений (пестицидов) и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь. Выпущено для регистрационных испытаний 80 кг на ОАО «Бобруйский завод биотехнологий». Данный препарат не имеет аналогов отечественного или импортного производства;

технология производства мелиорантов легких почв, песчаных и деградированных территорий (рис. 9);

разработана технология добычи и переработки сапропелевого сырья. На ОАО «Лельчицкий агросервис» организовано производство сапропелевых удобрений. В 2011–2012 гг. заготовлено и использовано около 15 тыс. т сапропелевых удобрений, реализовано за пределами республики (в Польше, Украине) на сумму 249.7 тыс. долл. США. Произведено около 50 т кормового сапропеля, использованного при скармливании опытным партиям коров и молодняка при постановке научно-хозяйственных опытов в РУП «НПУ НАН Беларуси по животноводству» и на откорм в подсобном хозяйстве «Лельчицкий агросервис». Получена прибыль за дополнительную продукцию и экономический эффект от замены зерновых компонентов в комбикормах на сапропелевые. Проектируется линия по выпуску сапропелевой кормовой добавки (СКД) производительностью 30 тыс. т. Годовой эффект от сокращения импорта ожидается на сумму 620 тыс. долл. США. Эффект от частичной замены кормового зерна составит около 2.1 млн долл. США.

В 2013–2015 гг. на базе торфяных и сапропелевых ресурсов Лельчицкого района Гомельской области планируется реализовать четыре инвестицион-

ных проекта со сроком окупаемости вложений 3–5 лет за счет инновационного фонда Гомельского облисполкома (рис. 10). На основе оксидата торфа разработаны косметические средства: шампуни, мыла, кремы, а также препараты медицинского назначения: оксидат торфа+ лекарство для лечения кожных заболеваний, ему присвоен знак международного качества. Поставляется в Литву и другие страны Европы.



Рис. 9. Мелиоранты песчаных почв гуминовые торфосапропелевые

В 2013–2015 годах на базе торфяных и сапропелевых ресурсов Лельчицкого района Гомельской области планируется реализовать четыре инвестиционных проекта со сроком окупаемости вложений 3–5 лет:

- «Создание производства гранулированных удобрений на основе торфа и сапропеля» с объемом инвестиций 10.2 млрд руб. и выпуском 5 тыс. т удобрений в год;
- «Создание производства гумата калия из смеси торфа и сапропеля» – объем инвестиций 8.6 млрд руб., выпуск препарата 3 тыс. т в год;
- «Создание производства биологически активных кормовых добавок на основе сапропеля» – объем инвестиций 17.9 млрд руб., выпуск 10 тыс. т в год кормовых добавок;
- «Создание производства топливных гранул из торфа» – объем инвестиций 15.7 млрд руб., выпуск 20 тыс. т топлива в год.

Научная часть инвестиционных проектов разрабатывается в рамках научного обеспечения мероприятий Государственной программы «Торф».

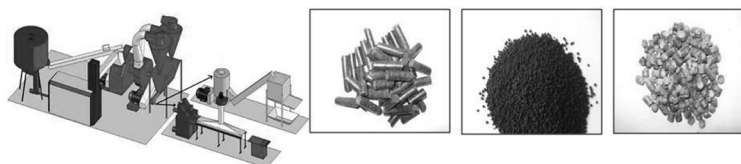


Рис. 10. Инновационные проекты на базе торфяных и сапропелевых ресурсов Лельчицкого района Гомельской области

С целью решения проблем охраны окружающей среды разработаны новые композиционные биосорбционные материалы на основе торфа для рекультивации нефтезагрязненных почв. Степень очистки 35–85%. Созданы также сорбционные гранулированные материалы для глубокой подстилки и очистки воздуха от аммиака на птицефабриках, технология получения активированных углей (рис. 11) из кускового торфа (ТАУ) методом парогазовой активации, определены сырьевые базы и потребность в этих сорбентах республики (табл. 2), а также технология пиролиза (рис. 12) смесевых топлив на основе торфа и углеводородосодержащих отходов с получением высококалорийных энергоносителей (табл. 3) и технологии утилизации золы от сжигания твердых топлив в производстве цемента, асфальтобетонных смесей, материалов для дорожного строительства и в качестве вторичного технологического сырья для извлечения различных металлов.

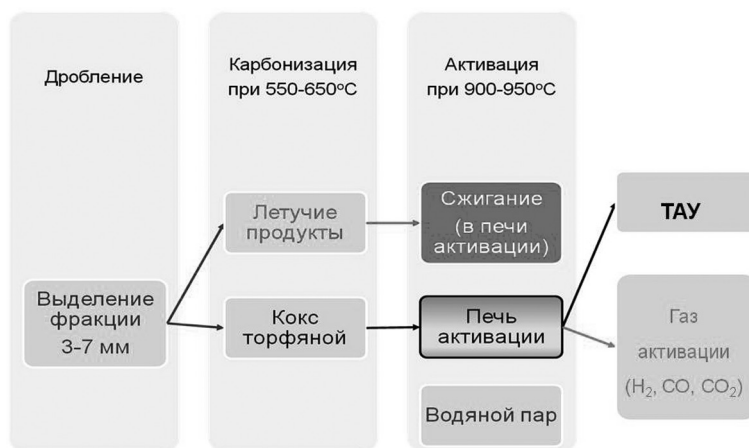


Рис. 11. Схема процесса получения активированных углей из кускового торфа

Таблица 2. Ориентировочная потребность Республики Беларусь в активированных углях (т/год)

| Отрасль народного хозяйства | Назначение | Тип угля | Форма применения | Потребность |
|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------|------------------|-------------|
| ЖКХ | Очистка питьевой воды | Осветляющий | Порошок, гранулы | 100 500 |
| | Очистка СВ | Осветляющий | Порошок, гранулы | 200 600 |
| Нефтехимия | Адсорбция, катализ | Газовый рекуперационный | Гранулы | 300 100 |
| Энергетика | Конденсат, газы | Осветляющий газовый | Гранулы | 400 200 |
| Пищевая промышленность | Соки, пиво, водка, сахарный сироп | Осветляющий | Порошок, гранулы | 150 50 |

| Отрасль народного хозяйства | Назначение | Тип угля | Форма применения | Потребность |
|-----------------------------|---------------|-------------|------------------|-------------|
| Фармацевтика | Лекарства | Осветляющий | Порошок | 100 |
| Медицина | Энтеросорбция | Осветляющий | Порошок | 50 |
| Автотранспорт | Хранение газа | Газовый | Гранулы | 50 |

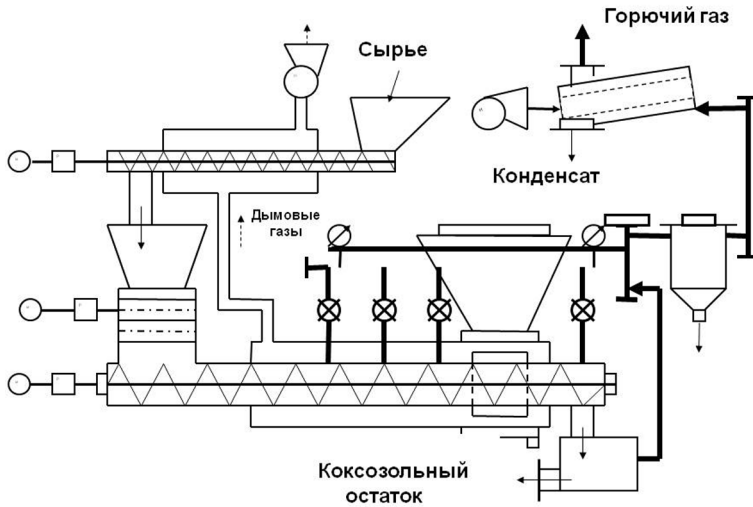


Рис. 12. Схема установки по пиролизу смешанных топлив на основе торфа и углеводородсодержащих отходов

Таблица 3. Показатели пиролиза смешанных топлив на основе торфа

| Наименование показателя | Значение показателя |
|---|---------------------|
| Влажность (W), % | 20–50 |
| Зольность (A^c), % | 10–25 |
| Выход летучих веществ, % | 62–80 |
| Концентрация углеводородсодержащих отходов, % | До 30 |
| Теплота сгорания (Q_H^P), кДж/кг | 21 000 |
| ккал/кг | 5000 |

В планах научных работ предусматривается разработка ТЭО производств по комплексной переработке торфа с получением новых продуктов и материалов. Уже разработаны критерии выбора таких месторождений и намечены соответствующие сырьевые базы – торфяные месторождения «Славное», «Туршовка», «Эсьмановский мох».

Для решения проблем минимизации последствий разработки торфяных месторождений на окружающую среду выполнен ряд проектов, нашедших практическое воплощение при проектировании защитных мероприятий в общих проектах подготовки торфяных месторождений к разработке, а так-

же по использованию выбывших из эксплуатации торфяных месторождений. Инвентаризация таких территорий выполнена для каждого административного района страны с указанием направлений дальнейшего использования. Материалы утверждаются райисполкомами и передаются им для практической реализации.

Разработаны соответствующие мероприятия, предусматривающие:
вывод из сельскохозяйственного использования непригодных для этой цели земель на выбывших из эксплуатации торфяных месторождениях;

часть таких земель рекомендовано использовать для возделывания клюквы, голубики и других ягод;

часть территорий, выведенных из сельскохозяйственного использования, рекомендовано использовать под повторное заболачивание или под естественное лесовозобновление с постепенным самозаболачиванием. В обоих случаях экономические потери при сельскохозяйственном использовании непригодных для этого земель будут прекращены, а экологическая эффективность будет состоять в том, что прекратится загрязнение воды водоприемниковыми продуктами разрушения торфа и эмиссия диоксида углерода, вырастут леса и начнется воспроизводство торфяных месторождений, улучшатся условия для сохранения биоразнообразия, прекратятся торфяные пожары;

в отдельных случаях может быть организован экологический туризм на восстановленных территориях и созданы высокопродуктивные охотничьи угодья.

При этом следует подчеркнуть, что требуется проведение новых геологоразведочных изысканий по уточнению запасов торфа и оценке перспектив использования торфяных месторождений с нераспределенными запасами торфа, а это около 1.5 млрд т. Торфоразведочные работы по этим вопросам следовало бы включить в программу освоения месторождений полезных ископаемых и развития минерально-сырьевой базы Республики Беларусь на 2011–2015 гг. и на период до 2020 г.

В заключение следует подчеркнуть, что разработка торфяных месторождений и комплексное использование торфяных ресурсов для решения проблем энергетики, сельского хозяйства, промышленности, охраны окружающей среды, медицины требует глубоких научных исследований и более позитивного отношения к торфу как важному местному полезному ископаемому нашей страны.

ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ И ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

В. А. Белый, Е. В. Удратина, С. А. Патов

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
Россия, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48,
e-mail: skeyling@yandex.ru*

Реферат: изучен процесс пиролиза древесины ели, березы и гидролизного лигнина методом термогравиметрии – дифференциальной сканирующей калориметрии, определены порядок реакции и энергия активации начальной стадии пиролиза в присутствии солей (NaCl, KCl, KBr, CaCl₂, BaCl₂, AlCl₃, FeCl₃, CuBr₂, ZnCl₂, NiCl₂, SnCl₂) и в их отсутствие. Показано, что использование в качестве катализаторов кислот Льюиса приводит к улучшению качества продуктов и облегчению процесса термодеструкции, снижению температуры и энергии активации пиролиза.

Ключевые слова: пиролиз, газификация, биомасса, гидролизный лигнин, неорганические соли.

Растительная биомасса является возобновляемым источником энергии. Помимо заготавливаемой древесины для энергетических целей можно и нужно использовать отходы лесохимического производства, которые представляют собой угрозу для экологии. Россия обладает значительными лесными ресурсами, но повышение эффективности их использования и утилизации отходов переработки – это залог сохранения стабильного тренда в развитии лесоперерабатывающей отрасли.

Использование растительной биомассы для получения энергии подразумевает один из двух путей: первый включает в себя сжигание, газификацию или пиролиз, второй – химическую или биохимическую конверсию с получением горючих веществ, например гидролиз и ферментацию. Пиролиз – это термохимическая переработка в инертной атмосфере при температуре около 500 °С, преобразующая органический материал в уголь, жидкие и газообразные продукты. Продукты пиролиза биомассы могут использоваться для производства тепла, электроэнергии, биотоплив и химических веществ. Кроме того, пиролиз является первым этапом процесса газификации растительной биомассы, приводящей к выработке топливного газа или синтез-газа, также используемых для производства тепла, электричества, получения водорода для топливных элементов, а также жидких синтетических топлив с помощью каталитического процесса Фишера–Тропша [1, 2]. Задача улучшения процесса пиролиза как предварительного этапа газификации состоит в повышении выхода угля и снижении выхода смолистой фракции. Смолистая фракция, прежде всего, нежелательна тем, что приводит к коррозии и засорению пиролизного оборудования. Смолистая фракция состоит из тяжелых полициклических ароматических углеводородов, которые способны загрязнять конечный продукт, претерпевая изменения в ходе пиролиза и газификации [3].

Различия в составе биомассы, особенно в содержании целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз, существенно сказываются на составе продуктов пиролиза и газификации [4–7]. Гемицеллюлозы первыми подвергаются термической деструкции в интервале температур 170–260 °С, затем идет распад целлюлозы (240–350 °С) и лигнина (280–500 °С) [8]. Гемицеллюлозы дают при пиролизе меньше смолы и больше газа, чем целлюлоза. Состав продуктов пиролиза целлюлозы сложен. В наибольших количествах помимо угля образуются вода и оксиды углерода. При пиролизе целлюлозы образуются моносахариды и дисахариды, ангидросахара (левоглюкозан и др.), а также ряд низкомолекулярных карбоновых кислот, альдегидов и спиртов с различным числом атомов углерода. Лигнин – наиболее термостабильный компонент растительной матрицы. Это обусловлено его ароматической природой, а также протекающими при нагревании реакциями конденсации, которые способствуют переходу лигнина в более термостабильную форму. При пиролизе лигнина выход метанола, уксусной кислоты и ацетона значительно меньше, чем из полисахаридов. На основе лигнина выше выход низкомолекулярных ароматических соединений, составляющих примерно 50% пиролизной смолы. Но наиболее важной характеристикой продуктов пиролиза лигнина, позволяющей уделить повышенное внимание этому сырью для перспектив его газификации, является в полтора раза превосходящий полисахариды выход угля [8].

Среди различных аспектов пиролиза интересным представляется исследование влияния на него катализаторов. Разработка катализаторов или некоторых добавок к пиролизуемой биомассе, требуемых для улучшения качества продуктов или облегчения процесса термодеструкции, на сегодняшний день остается на стадии развития.

Применение ряда неорганических солей (NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCO_3 , CaHPO_4) при пиролизе целлюлозы даже при небольшой концентрации (0.005 ммоль/г) приводит к сильным изменениям в соотношении продуктов по сравнению с пиролизом чистой целлюлозы: повышается выход низкомолекулярных веществ, таких, как муравьиная кислота, гликолевый альдегид и моногидроксиацетон, снижается выход левоглюкозана [6]. В работе [9] определено, что неорганические катализаторы (NaOH , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , NaCl , TiO_2 , HZSM-5, H_3PO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) увеличивают выход угля относительно газообразных продуктов.

Для исследования влияния минеральных добавок на пиролиз биомассы широко использовались методы термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В работе [12] методом ТГ было установлено снижение температуры начала термодеструкции и температуры максимума скорости потери массы при использовании некоторых минеральных добавок (NaCl , MgCl_2 , ZnCl_2 , FeSO_4), здесь так же, как и в работе [6], был замечен повышенный выход низкомолекулярных продуктов деструкции по сравнению с некаталитическим пиролизом. Эффекты снижения температуры начала термодеструкции при использовании неорганических добавок, а также характер-

ные изменения в выходе угля были выявлены в пиролизе скорлупы лесного ореха [10], стеблей пшеницы [11]. По кривым ТГ можно определить основные константы (порядок реакции, энергию активации) реакции пиролиза древесины в присутствии солей.

В данной работе был изучен процесс пиролиза древесины ели, березы и гидролизного лигнина (ГЛ) методом ТГ-ДСК. Кинетические исследования в неизотермических условиях позволили определить энергию активации начальной стадии пиролиза в присутствии солей (NaCl , KCl , KBr , CaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , $\text{ZnCl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и в их отсутствие, а также порядок реакции пиролиза.

Обсуждение результатов

Термограммы пиролиза исходной древесины ели и березы изображены на рис. 1 и 2. Процессу испарения влаги из образца (до 120°C) соответствует первый перегиб на кривой ТГ. Потеря массы при этом составила 2.3% для древесины березы и 3.5% – для ели.

Начало термодеструкции древесины березы, определенное по ТГ кривой, соответствует температуре 257.8°C , древесины ели – 276.4°C . На этом этапе происходит разложение гемицеллюлоз и наименее термоустойчивых фрагментов лигнина.

Следующий этап пиролиза протекает в интервале $300\text{--}350^\circ\text{C}$ и характеризуется экзотермическим эффектом с максимумом 304.6°C . В этом диапазоне температур происходит интенсивный распад целлюлозы и лигнина с образованием основных жидких и газообразных продуктов пиролиза и формирование структуры угля.

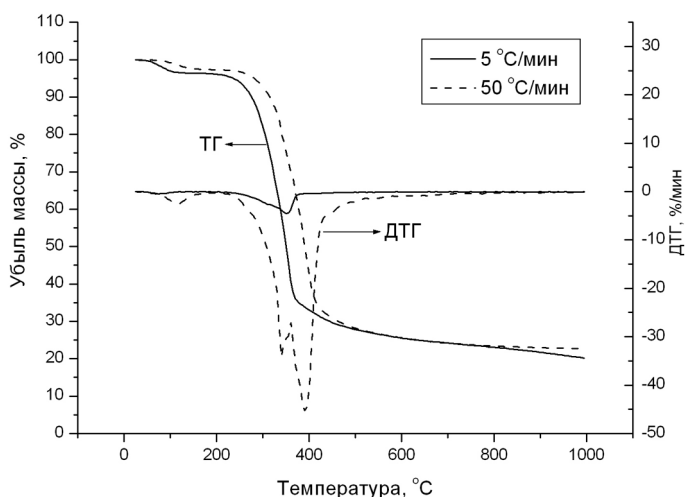


Рис. 1. Термограммы древесины ели, полученные со скоростями нагрева 5 и $50^\circ\text{C}/\text{мин}$

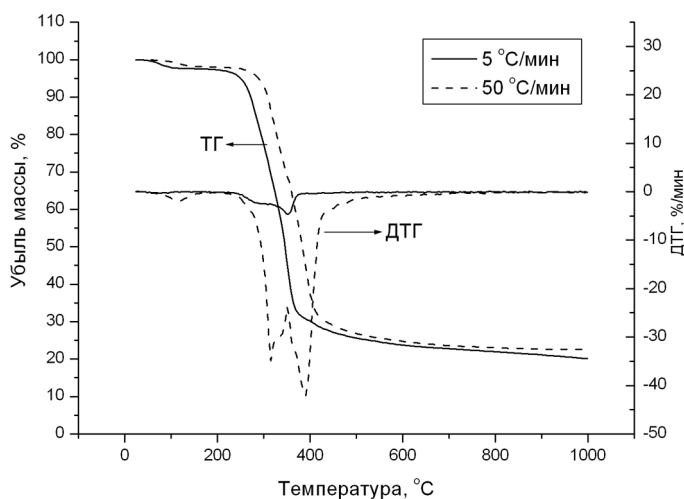


Рис. 2. Термограммы древесины березы, полученные со скоростями нагрева 5 и 50 °С/мин

В диапазоне температур 200–380 °С потеря массы составляет 67.2% для древесины березы и 63.6% для древесины ели. Процессы, регистрируемые в температурном диапазоне 380–600 °С, связаны с прокалкой угля (удалением остаточных функциональных групп).

Термостабильность древесины березы меньше, чем ели, о чем свидетельствует меньшая температура начала пиролиза (табл. 1). Вероятно, это связано с более низким содержанием лигнина в образце древесины березы. Считается, что лигнины хвойных более термостабильны, чем лигнины лиственных, за счет внутримолекулярных реакций конденсации гваяцильных структурных единиц лигнинов хвойных при термообработке [8].

Меньшая термостабильность может быть связана также с наличием в лиственных породах большего количества пентозанов, наименее устойчивых к нагреванию. Повышение скорости нагрева при пиролизе образцов древесины ели и березы до 50 °С/мин (рис. 1 и 2) влияет на смещение температуры начала процесса интенсивной термодеструкции образцов в область высоких температур (с 286 до 312 °С и с 258 до 299 °С соответственно).

К 600 °С в изучаемых скоростных режимах нагрева значения выхода находятся в пределах 26.3–26.9% и 24.8–25.2% для образцов ели и березы соответственно (табл. 1).

Таблица 1. Термогравиметрические параметры процесса пиролиза образцов

| Образец | 5 °С/мин | | 50 °С/мин | |
|------------------|----------------------------------|---------------|----------------------------------|---------------|
| | $t_{\text{нач}}^{\circ}\text{C}$ | Выход угля, % | $t_{\text{нач}}^{\circ}\text{C}$ | Выход угля, % |
| Древесина ели | 276 | 26.9 ± 0.5 | 312 | 26.3 ± 0.5 |
| Древесина березы | 258 | 24.8 ± 0.5 | 299 | 25.2 ± 0.5 |
| ГЛ | 230 | 42.6 ± 0.5 | 252 | 41.6 ± 0.5 |

В табл. 1 представлена оценка ТГ параметров процесса термической де- струкции сырья в зависимости от его происхождения и скорости нагрева.

Термограммы ГЛ (рис. 3) в значительной степени отличаются от термо- грамм древесных образцов (рис. 1 и 2). Незначительные изменения в массе при температуре 150–200 °С соотносятся в основном с гетеролитическим расщепле- нием β -О-4-эфирных связей в структуре лигнина. Процесс интенсивного термо- разложения ГЛ происходит в диапазоне температур 230–300 °С и приводит к потере 20% массы. На этом этапе разрушаются менее термоустойчивые связи боковых пропановых цепочек C_β - C_γ и C_1 - C_α и связи α -О-4. Пиролиз ГЛ в диа- пазоне температур 300–500 °С характеризуется разрывом углерод-углеродных связей (C_α - C_β), скорость потери массы на этом этапе сравнительно низкая, и по- теря массы составляет 24%. При температуре выше 450 °С протекает процесс формирования структуры угля. При конечной температуре пиролиза 800 °С 57% органических веществ ГЛ разлагается с выделением летучих продуктов.

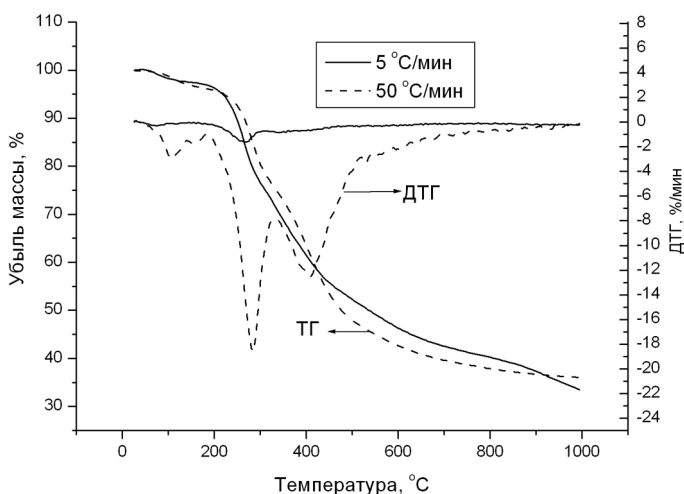


Рис. 3. Термограммы ГЛ, полученные со скоростями нагрева 5 и 50 °С/мин

Более быстрый нагрев (50 °С/мин) ГЛ (рис. 3) характеризуется меньшей потерей массы на первом этапе термодеструкции, чем при медленном нагреве, и составляет 15 и 20% соответственно. В диапазоне температур 300–500 °С наблюдается противоположный эффект – быстрый нагрев приводит к боль- шей потере массы (33%) по сравнению с медленным (24%).

Далее было изучено влияние катализаторов (NaCl , KCl , KBr , CaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , $\text{ZnCl}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) на ТГ параметры пиролиза: температуру начала ($t_{\text{нач}}$) и окончания ($t_{\text{кон}}$) термо- деструкции, выход угля, порядок реакции (n) и энергию активации пиролиза (E) (табл. 2). В качестве объекта исследования использована древесина ели, представляющая большой интерес для получения продуктов пиролиза по сравнению с лиственной.

Таблица 2. Параметры пиролиза древесины ели в присутствии катализатора

| Катализатор | $t_{\text{нач}}^{\circ}\text{C}$ | $t_{\text{кон}}^{\circ}\text{C}$ | Выход угля, % | Порядок реакции (n) | E , кДж/моль |
|---|----------------------------------|----------------------------------|---------------|-------------------------|----------------|
| Без кат. | 262.6 | 381.4 | 26.6 | 1 | 72.2 |
| KBr | 263.0 | 380.3 | 25.5 | 1 | 73.8 |
| NaCl | 265.1 | 379.3 | 25.8 | 1 | 77.6 |
| KCl | 267.5 | 372.3 | 29.6 | 1 | 75.4 |
| CaCl ₂ | 251.1 | 359.2 | 29.4 | 1 | 70.5 |
| BaCl ₂ · 2H ₂ O | 270.1 | 382.6 | 24.6 | 1 | 75.0 |
| NiCl ₂ · 6H ₂ O | 238.9 | 374.2 | 23.8 | 1 | 73.5 |
| AlCl ₃ · 6H ₂ O | 229.0 | 371.0 | 27.4 | 3 | 68.3 |
| FeCl ₃ · 6H ₂ O | 228.9 | 376.1 | 26.3 | 3 | 67.5 |
| CuBr ₂ | 223.6 | 358.4 | 29.0 | 3 | 59.4 |
| SnCl ₂ · 2H ₂ O | 207.5 | 349.6 | 33.9 | 3 | 50.9 |
| ZnCl ₂ · 1.5H ₂ O | 186.0 | 357.5 | 35.1 | 3 | 39.7 |

Температура начала термодеструкции образца без катализатора составила 262.6 °С, примерно такие же температуры начала процесса отмечены в присутствии KBr (263.0 °С), NaCl (265.1 °С) и KCl (267.5 °С). Для образцов, содержащих эти катализаторы, характерна близкая к исходному образцу температура окончания пиролиза ($t_{\text{кон}} = 370\text{--}380$ °С, табл. 2). Значит, присутствие галогенидов щелочных металлов практически не влияет на пиролиз древесины.

Из хлоридов щелочноземельных металлов (CaCl₂ и BaCl₂) большее воздействие на пиролиз оказывает CaCl₂: наблюдается снижение температур начала и конца пиролиза (на 11.5 и 22.2 °С соответственно), повышается выход угля (на ~ 3%).

Остальные катализаторы являются кислотами Льюиса различной силы, что приводит к смещению температуры начала пиролиза в область меньших значений в следующем порядке: NiCl₂ · 6H₂O (238.9 °С), AlCl₃ · 6H₂O (229.0 °С), FeCl₃ · 6H₂O (228.9 °С), CuBr₂ (223.6 °С), SnCl₂ · 2H₂O (207.5 °С), ZnCl₂ · 1.5H₂O (186.0 °С). Причем практически в том же порядке отмечено возрастание выхода угля, за исключением FeCl₃ · 6H₂O и NiCl₂ · 6H₂O, в присутствии которых выход угля снижается на 0.3 и 2.4% соответственно. Участие в процессе пиролиза кислот Льюиса, в частности хлоридов цинка и олова, наряду с наиболее низкими значениями $t_{\text{нач}}$ и $t_{\text{кон}}$ способствует увеличению выхода угля на 7.3–8.5%, составившему к 600 °С 35.1 и 33.9% соответственно (табл. 3).

Таблица 3. Параметры пиролиза ГЛ в присутствии катализатора

| Катализатор | $t_{\text{нач}}^{\circ}\text{C}$ | $t_{\text{кон}}^{\circ}\text{C}$ | Выход угля, % | Порядок реакции (n) | E , кДж/моль |
|-------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------|-------------------------|----------------|
| Без кат. | 230.7 | 438.0 | 44.1 | 3 | 63.13 |
| NaCl | 231.1 | 436.8 | 41.2 | 3 | 64.41 |
| KCl | 231.1 | 436.0 | 38.0 | 3 | 66.40 |

| Катализатор | $t_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{кон}}, ^\circ\text{C}$ | Выход угля, % | Порядок реакции (n) | E , кДж/моль |
|---|----------------------------------|----------------------------------|---------------|-------------------------|----------------|
| $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 232.1 | 438.3 | 42.0 | 3 | 62.79 |
| $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 231.9 | 439.7 | 38.8 | 3 | 65.56 |
| $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 226.6 | 438.1 | 43.2 | 0 | 50.53 |
| CaCl_2 | 232.6 | 438.6 | 41.9 | 3 | 69.14 |
| CuBr_2 | 231.7 | 434.5 | 46.2 | 3 | 55.31 |
| $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ | 219.5 | 432.1 | 41.5 | 3 | 45.20 |
| $\text{NiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 234.4 | 448.1 | 41.4 | 3 | 74.75 |
| $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 215.7 | 437.5 | 40.4 | 3 | 71.33 |
| KBr | 231.1 | 435.3 | 40.1 | 3 | 64.72 |

Также в работе определены кинетические параметры процесса пиролиза древесины ели. Для кинетических измерений использован температурный диапазон 250–300 °С, в котором зависимость Аррениуса (рис. 4) прямолинейна, что позволило определить порядок реакции и энергию активации пиролиза по методу Коутса–Редферна [10]. На рис. 4 представлены зависимости Аррениуса, описывающие реакции термодеструкции в присутствии выборочных катализаторов.

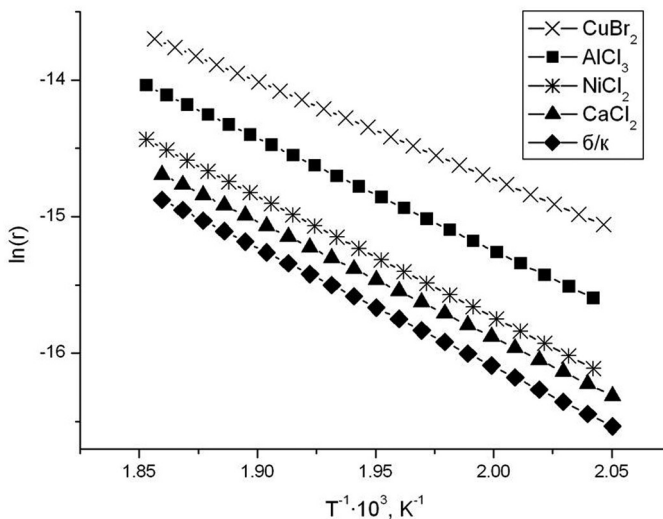


Рис. 4. Зависимости Аррениуса реакции термодеструкции древесины ели: исходной и в присутствии катализаторов

В диапазоне температур 150–320 °С на потерю массы древесины влияют реакции деполимеризации и дегидратации целлюлозы и гемицеллюлоз. В результате термодеструкции полисахаридов преимущественно образуются летучие соединения (H_2O , CO_2 , CO), а также левоглюкозан, уксусная кислота и метанол [8].

В исходном образце и в образцах с солями NaCl, KCl, KBr, CaCl₂, BaCl₂ · 2H₂O, NiCl₂ · 6H₂O кинетические закономерности, определенные для начального этапа пиролиза, описываются уравнением первого порядка, характерным для мономолекулярных реакций.

Энергия активации пиролиза исходной древесины ели составила 72.2 кДж/моль, что соответствует данным литературы [8]. Близкие значения энергии активации определены для процесса термодеструкции древесины ели с вышеуказанными галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов и хлоридом никеля, следовательно, присутствие этих солей не влияет на механизмы реакции, по крайней мере, в этом температурном интервале.

При использовании в качестве катализаторов кислот Льюиса кривые термодеструкции древесины ели описываются уравнением 3-го порядка, причем наблюдается снижение значений энергии активации в следующем порядке: AlCl₃ · 6H₂O (68.3 кДж/моль), FeCl₃ · 6H₂O (67.5 кДж/моль), CuBr₂ (59.4 кДж/моль), SnCl₂ · 2H₂O (50.9 кДж/моль), ZnCl₂ · 1.5H₂O (39.7 кДж/моль). В этом случае энергия активации является эффективной характеристикой всего процесса в целом. Каждая из параллельных и последовательных стадий процесса имеет порядок не выше 2-го, а эмпирический порядок общей реакции может быть и выше 2-го. Скачок порядка реакции до 3-го при использовании этих соединений, скорее всего, является следствием усложнения механизма реакции (разветвления, появления новых стадий с образованием некоторых промежуточных соединений).

Использование FeCl₃, ZnCl₂ и SnCl₂ в качестве катализаторов пиролиза ГЛ приводит к снижению температуры начала пиролиза. Использование FeCl₃, ZnCl₂ и CuBr₂ снижает энергию активации пиролиза. Начальная стадия термического разложения исходного ГЛ, а также почти всех образцов ГЛ с катализаторами описывается уравнением 3-го порядка, что указывает на присутствие сложного механизма реакции, состоящего из параллельных и последовательных реакций. В свою очередь, нулевой порядок реакции пиролиза в присутствии FeCl₃ является результатом последовательных взаимозависимых реакций. Почти все добавки солей (кроме CuBr₂) приводят к снижению выхода угля из ГЛ. Возможно, использование этих катализаторов приводит к тому, что реакции деполимеризации лигнина с образованием летучих продуктов (жидких и газообразных) начинают преобладать над реакциями конденсации.

Экспериментальная часть

В качестве субстрата для пиролиза служили измельченная древесина березы и ели, а также ГЛ производства Сегежского целлюлозно-бумажного комбината. Исследования проводились на приборе STA 409 PC (NETZSCH, Германия) в атмосфере аргона в диапазоне температур 25–1000 °С в платиновых тиглях. Эксперименты без катализатора проводили со скоростью нагрева 5 и 50 °С/мин, эксперименты с катализатором – со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Образцы смешивали с катализатором (5% по массе) и запрессовывали в таблетку диаметром 5 мм и массой около 20 мг. Образцы, не содержащие катализатора, также использовались в виде таблеток.

Работа выполнена при поддержке проекта Президиума РАН «Получение энергоемких продуктов в результате термохимической переработки возобновляемого лигноцеллюлозного сырья» (№ 12-П-3-1036).

Литература

- [1] Рахманкулов Д. Л., Вильданов Ф. Ш., Николаева С. В., Денисов С. В. // Башкир. хим. журн. 2008. Т. 15, № 2. С. 36.
- [2] Brigwater A. V. // Chem. Eng. J. 2003. Vol. 91. P. 87.
- [3] Chen M.-Q., Wang J., Zhang M.-X. et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2008. Vol. 82. P. 145.
- [4] Demirbas A. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2004. Vol. 72. P. 243.
- [5] Lu Q., Yang X.-C., Dong C.-Q. et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2011. Vol. 92. P. 430.
- [6] Patwardhan P. R., Satrio J. A., Brown R. C., Shanks B. H. // Bioresour. Technol. 2010. Vol. 101. P. 4646.
- [7] Antal M. J., Grnli M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. Vol. 42. P. 1619.
- [8] Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учеб. пособие для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. 628 с.
- [9] Jun W., Mingxu Z., Mingqiang C. et al. // Thermochim. Acta. 2006. Vol. 444. P. 110.
- [10] Yang H., Yan R., Chin T. et al. // Energy Fuels. 2004. Vol. 18. P. 1814.
- [11] Gokdai Z., Sinag A., Yumak T. // Biomass and Bioenergy. 2010. Vol. 34. P. 402.
- [12] Jensen A., Dam-Johansen K., Wojtowicz M. A., Serio M. A. // Energy Fuels. 1998. Vol. 12. P. 929.

ОБОСНОВАНИЕ СТРАТЕГИИ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОМАССЫ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТОПЛИВ

Г. Я. Кабо, А. В. Блохин

*Белорусский государственный университет,
Беларусь, 220030, г. Минск, пр. Независимости, 4,
e-mail: kabo@bsu.by*

Реферат: на основе анализа энергетической деградации и добавленной стоимости в процессах переработки растительного сырья в топлива и продовольствие доказано, что пищевые компоненты сельскохозяйственных культур необходимо перерабатывать в продовольствие, а непищевые и некормовые остатки сельскохозяйственных растений являются эффективным сырьем для производства твердого топлива хорошего качества. Оценены экономические перспективы выращивания энергоинтенсивных культур (топинамбура, мискантуса) для получения топлив.

Ключевые слова: энергия сгорания, биомасса, топливо, энергетическая деградация, добавленная стоимость, энергоинтенсивные культуры.

В последнее время весьма активно декларируются возможности использования сельскохозяйственных растительных культур для производства твердых, жидких и газообразных топлив. При этом часто преувеличивается значение одного из показателей топлива или технологии без детального анализа альтернативных вариантов, что может приводить к существенным экономическим просчетам.

При обосновании рациональной схемы переработки биомассы сельскохозяйственных культур в топлива необходимо учитывать огромное многообразие химического состава растений и их отдельных частей (зерно, клубни, стебли, листья, ботва и т. д.) и многочисленные возможности их применения для производства продуктов питания, кормов, удобрений, топлив и т. п.

Выбор стратегии переработки сельскохозяйственных растений должен базироваться на анализе их состава, энергии сгорания, экономических и социальных перспектив получаемых продуктов [1].

Состав органической части сельскохозяйственных культур для производства топлив. Основные компоненты (макрокомпоненты) органической части растительных культур можно условно разделить на две группы.

1. Пищевые (и кормовые) макрокомпоненты (ПМК) – углеводы (глюкоза, сахароза, крахмал), масла, белки.
2. Непищевые макрокомпоненты (НМК) – целлюлоза (гемицеллюлоза, пентозаны) и лигнин.

Содержание ПМК и НМК существенно зависит от вида сельскохозяйственных растений, их частей и фазы вегетации. В табл. 1 приведено содержание органических макрокомпонентов в растительных культурах в пересчете на абсолютно сухое вещество [2, 3].

При оценке сельскохозяйственных культур в качестве сырья для производства топлив их можно разделить на три группы:

1. Сельскохозяйственные продукты с высоким содержанием пищевых углеводов (более 60% в расчете на сухое вещество): зерно (1–4), клубни (7, 8) и т. п., используемые для сбраживания в производстве топливного этанола или бутанола – компонентов легких моторных топлив.

2. Сельскохозяйственные продукты (5, 6) с большим содержанием жиров (масел) (более 25% в расчете на сухое вещество), используемые для производства компонентов дизельных топлив.

Таблица 1. Содержание (мас.%) органических макрокомпонентов некоторых сельскохозяйственных растений в фазе полной спелости в пересчете на абсолютно сухое вещество (по Б. П. Плешкову)

| № п/п | Культура | Углеводы (пищевые) | Белки (сырой протеин) | Жиры (масла) | Целлюлоза (клетчатка) | Лигнин |
|---------------|-------------------------------------|--------------------|-----------------------|--------------|-----------------------|--------|
| <i>Зерно</i> | | | | | | |
| 1 | Пшеница | 74 | 16 (18) | 2.3 | 2.8 | – |
| 2 | Рожь | 79 | 14 (15) | 2.3 | 2.7 | – |
| 3 | Ячмень | 75 | 10 (11) | 2.5 | 6.3 | – |
| 4 | Кукуруза | 77 | 10.5 (12) | 5.5 | 2.3 | – |
| 5 | Рапс | 21 | 25 | 43 | 4.5 | – |
| 6 | Подсолнечник | 7.6 | 24 (27) | 54 | 5.4 | – |
| <i>Клубни</i> | | | | | | |
| 7 | Картофель* | 77 | 5.9 (9) | 0.5 | 3.6 | – |
| 8 | Сахарная свекла** | 76 | 4 (6) | 0.8 | 5.6 | – |
| <i>Другие</i> | | | | | | |
| 9 | Стебли зерновых (солома) [3] | | | | 40 28 (пентозаны) | 22 |
| 10 | Листья зерновых полной спелости [3] | | | | 32 21 (пентозаны) | 20 |

* Содержание воды составляет 78%.

** Содержание воды составляет 75%.

3. Сельскохозяйственное сырье (9, 10) с большим содержанием целлюлозы и лигнина (более 50% в расчете на сухое вещество), используемое для производства твердых топлив или термической газификации с получением горючих газов ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4$), анаэробного брожения с получением биогаза, гидролиза целлюлозы в низкомолекулярные углеводы.

Энергии сгорания топлив. В табл. 2 сопоставлены усредненные теплоты сгорания, плотности энергии в расчете на 1 м³ топлива и средние цены топлива и энергии в российских рублях по данным 2011 г. [4]. Плотность энергии минеральных топлив в 2–7 раз выше соответствующих величин для растительных топлив. Но стоимость 1 ГДж возобновляемых топлив в 4–30 раз меньше стоимости углеводородных топлив и существенно ближе к стоимости 1 ГДж угля и торфа. Вполне очевиден следующий вывод: для работы транс-

портных энергоустановок показатель плотности энергии может быть критичным, и поэтому предпочтение в обозримой перспективе будет отдано более дорогим топливам с высокой плотностью энергии.

Стационарные энергетические системы в значительной мере могут использовать существенно более дешевые энергоносители из возобновляемых сырьевых ресурсов – отходов деревообработки, переработки сельскохозяйственного сырья, а также соломы, стеблей, ботвы или специально выращиваемой биомассы энергоинтенсивных культур: топинамбура, мискантуса, горца Вейриха и т. п.

Таблица 2. Усредненные теплоты сгорания, плотности и стоимости энергии для различных видов топлив

| № п/п | Вид топлива (сырья) | Теплота сгорания*, ГДж · т ⁻¹ | Плотность (насыпная), т · м ⁻³ | Плотность энергии, ГДж · м ⁻³ | Стоимость топлива, RUB · т ⁻¹ | Стоимость энергии, RUB · ГДж ⁻¹ |
|-------|---------------------------|--|---|--|--|--|
| 1 | Нефть | 40 | 0.85 | 34 | 12500 | 312 |
| 2 | Уголь | 29 | 0.8 | 23 | 4000 | 138 |
| 3 | Бензин | 44 | 0.75 | 33 | 40900 | 930 |
| 4 | Растительное масло (рапе) | 39.6 | 0.9 | 35.6 | 31500 | 795 |
| 5 | Этанол топливный | 29.5 | 0.79 | 23 | 25000 | 850 |
| 6 | Дрова | 20 | 0.5 | 10 | 600 | 30 |
| 7 | Солома (рулоны) | 18 | 0.25 | 4.5 | 750 | 42 |
| 8 | Пеллеты соломенные | 18 | 0.6 | 11 | 4000 | 220 |
| 9 | Торф | 15 | 0.5 | 7.5 | 3500 | 230 |

* В расчете на абсолютно сухое вещество.

Из возобновляемого сырья можно получить газообразные, жидкие и твердые топлива. Следует иметь в виду, что при любой химической переработке сельскохозяйственного сырья неизбежно происходит его энергетическая деградация (табл. 3).

Таблица 3. Энергии сгорания $\Delta_c H$ топлив и растительного сырья и деградация энергии при производстве топлив из растительных культур

| $\Delta_c H$ сухих топлив, ГДж · т ⁻¹ | Сырье | $\Delta_c H$ сухого сырья, ГДж · т ⁻¹ | $\Delta_c H$ сырья естественной влажности ¹ , ГДж · т ⁻¹ | Расход сырья на 1 т топлива, т | Энергетическая деградация ³ |
|--|------------------|--|--|--------------------------------|--|
| 29.5 (этанол топливный) | Картофель | 16 | 4 (75%) | 12 | 1.6 |
| | Рожь | 16 ² | 13.8 (14%) | 5 | 2.3 |
| | Кукуруза (зерно) | 16 ² | 13.8 (14%) | 4 | 1.9 |
| | Древесина | 20 | 17 (15%) | 7 | 4.0 |

| $\Delta_c H$ сухих топлив, ГДж · т ⁻¹ | Сырье | $\Delta_c H$ сухого сырья, ГДж · т ⁻¹ | $\Delta_c H$ сырья естественной влажности ¹ , ГДж · т ⁻¹ | Расход сырья на 1 т топлива, т | Энергетическая деградация ³ |
|--|--------------|--|--|--------------------------------|--|
| 39,6 (рапсовое масло) | Рапс (зерно) | 29,4 | 25,3 (14%) | 3,5 | 2,2 |
| 18 (топливные пеллеты и брикеты) | Солома | 18 | 15,7 (13%) | 1,2 | 1,05 |

¹ В скобках приводится содержание воды в образцах (мас.%).

² Оценочные значения, полученные на основании энергий сгорания образцов естественной влажности.

³ Рассчитывается по формуле: $m \Delta_c H(\text{сырье естественной влажности}) / \Delta_c H(1 \text{ т топлива})$.

Как следует из данных табл. 3, наименьшая энергетическая деградация сырья происходит при получении топлив естественной природной консистенции – твердых топлив (пеллеты, брикеты).

Добавленная стоимость топлив из биомассы растительных культур. Другим существенно важным показателем для обоснования стратегии производства топлив из сельскохозяйственного сырья является добавленная стоимость на 1 т топлива (табл. 4).

Таблица 4. Добавленная стоимость 1 т различных видов топлив из сельскохозяйственных растительных культур (вычислено по данным [4] за 2011 г.)

| Цена 1 т топлива, RUB | Сырье | | Добавленная стоимость на 1 т топлива, RUB |
|--------------------------|-------------------------------------|--|---|
| | Средняя цена, RUB · т ⁻¹ | Стоимость сырья для получения 1 т топлива, RUB | |
| 25000 (этанол топливный) | 4000 (картофель) | 48000 (12)* | -23000 |
| | 5000 (рожь, пшеница) | 25000 (5)* | 0 |
| | 6500 (зерно кукурузы) | 26000 (4)* | -1000 |
| 31500 (рапсовое масло) | 13500 (зерно рапса) | 47250 (3,5)* | -15750 |
| 4000 (топливные пеллеты) | 750 (солома) | 900 (1,2)* | 3100 |

* В скобках приводится расход сырья (т) для получения 1 т топлива.

Из данных табл. 4 с полной очевидностью следует, что только затраты на сельскохозяйственное сырье при производстве жидких топлив с высокой концентрацией энергии существенно превышают стоимость полученного топлива. Таким образом, следует говорить об убыли стоимости в процессе получения жидких топлив из сельскохозяйственного сырья. Более того, затраты на возобновляемое сырье для производства 1 т (жидкого) топлива (табл. 4) превышают или близки к стоимости 1 т углеводородных топлив. Учет стоимо-

сти побочных продуктов в производстве жидких топлив – кормов, глицерина и т. п. – не приводит к ревизии сделанного выше вывода о деградации стоимости, поскольку эти же продукты могут быть получены при нетопливной переработке сельскохозяйственного сырья. Только производство топливных пеллет из соломы обеспечивает добавленную стоимость (табл. 4).

Топливо или продовольствие? Пищевые макрокомпоненты растений можно переработать в топлива и пищевые продукты. Сопоставление некоторых альтернативных направлений переработки пищевого сельскохозяйственного сырья представлено в табл. 5. Совершенно очевидно, что производство жидких топлив по усредненным российским ценам 2011 г. имеет отрицательные показатели добавленной стоимости. Производство пищевых продуктов имеет положительные показатели добавленной стоимости, увеличивающиеся даже при простейших механических переработках, например, зерно → мука → макарон (крупа). Производство твердых топлив из непищевых остатков сельскохозяйственных культур характеризуется положительными значениями добавленной стоимости.

Очевидным представляется следующий экономически и социально обоснованный вывод:

пищевые компоненты сельскохозяйственных культур необходимо перерабатывать в продовольствие, но не топливо;

непищевые и некормовые остатки сельскохозяйственных растений (солома, стеблевые остатки зерновой кукурузы, обмолоченные початки и другие отходы растительной биомассы) являются эффективным сырьем для производства твердых топлив хорошего качества.

Таблица 5. Добавленная стоимость при переработке пищевого (кормового) сельскохозяйственного сырья в пищевые продукты и топливо

| № п/п | Вид сырья | Средняя цена 1 т сырья, RUB | Вид продукции | Цена 1 т продукта, RUB [2] | Отношение массы сырья к массе конечного продукта | Добавленная стоимость на 1 т сырья, RUB |
|-------|--------------------------|-----------------------------|---------------------|----------------------------|--|---|
| 1 | Зерно Рожь Пшеница | 5000 | Мука | 9000 | 1.1 | 4500 |
| | | | Макарон | 22000 | 1 | 17000 |
| | | | Этанол (пищ.) | 28000 | 5 | 3000 |
| | | | Этанол (топл.) | 25000 | 5 | 0 |
| 2 | Картофель | 4000 | Картофель (пищ.) | 4000 | 1 | – |
| | | | Крахмал | 30000 | 5 | 10000 |
| | | | Этанол (топл.) | 25000 | 12 | –23000 |
| 3 | Свекла сахарная | 3500 | Сахар | 19500 | 5 | 2000 |
| | | | Этанол (топл.) | 25000 | 10 | –1000 |
| 4 | Зерно рапса | 13500 | Масло или биодизель | 31500 | 3.5 | –15750 |
| | | | Жмых (шрот) | 4500 | 1.4 | –14400 |
| 5 | Зерно кукурузы | 5500 | Мука | 12000 | 1.1 | 5950 |
| | | | Крупа | 15000 | 1.1 | 8950 |
| | | | Этанол (топл.) | 25000 | 5 | –2500 |

| № п/п | Вид сырья | Средняя цена 1 т сырья, RUB | Вид продукции | Цена 1 т продукта, RUB [2] | Отношение массы сырья к массе конечного продукта | Добавленная стоимость на 1 т сырья, RUB |
|-------|---|-----------------------------|-------------------|----------------------------|--|---|
| 6 | Стебли, початки кукурузы зерновой (15% влажности) | 750 | Топливные пеллеты | 4000 | 1.2 | 3100 |
| 7 | Солома (10–12% влажности) | 750 | Топливные пеллеты | 4000 | 1.2 | 3100 |

Есть ли сырье для производства твердых топлив из соломы и стеблей сельскохозяйственных растений в Беларуси? Наибольший сырьевой потенциал для производства твердых топлив из сельскохозяйственных культур, вероятно, имеют солома и стеблевая масса зерновой кукурузы. По данным А. Головача [5], в 2007 г. валовой сбор всех видов зерна в Беларуси составил 6.897 млн т, а валовой сбор соломы – 7.617 млн т. Валовой сбор соломы определялся с использованием коэффициента пересчета k (равен отношению массы зерна к массе соломы или стеблей), который изменялся в пределах от 0.8 для пшеницы до 2.2 для кукурузы. Таким образом, усредненный по всем зерновым культурам коэффициент пересчета для вычисления массы соломы составил 1.1 по данным [4]. Учитывая рост доли посевов кукурузы ($k = 2.2$) и рапса ($k = 1.8$) в Беларуси, можно ожидать, что в перспективе усредненное значение этого коэффициента будет равным 1.2–1.3.

Валовой сбор зерна в Беларуси в 2011 г. составил примерно 9 млн т [5] и в перспективе должен вырасти до ~ 15 млн т в 2015 г. Следовательно, годовое производство соломы в ближайшее время следует ожидать на уровне 11.0–18.5 (млн т) · год⁻¹ (при $k = 1.25$). По данным [5], на подстилку для скота, силосование, буртование, корм и запахивание расходуется ~ 3.5 млн т соломы. Следовательно, в 2012–2015 гг. ежегодно будет производиться 7.5–15.0 млн т соломы, которые можно будет использовать для производства твердых топлив высокого качества (топливных пеллет) практически без потери массы. Такое количество твердого топлива эквивалентно 4.6–9.2 млн т у. т. (тонн условного топлива) или 3,2–6.5 млн т н. э. (тонн нефтяного эквивалента), что составляет 15–30% от ежегодного топливного баланса Беларуси.

Иногда в качестве альтернативного направления использования соломы предлагается запахивание в полном объеме остаточной соломы для повышения плодородия почв. По данным [5], в 2007 г. было запахано 0.428 млн т соломы, т. е. 5.6%. Вероятно, доля запахиваемой соломы не должна превышать 10%, к которым добавляются еще и пожнивные остатки. Чистая солома трудно разлагается в почве вследствие высокого соотношения элементов углерода и азота ($C/N \sim 100$), поскольку оптимальное соотношение для разложения соломы микроорганизмами составляет $C/N \sim 20–30$ [5]. Чтобы избежать

снижения урожайности при запаховании чистой соломы вследствие понижения содержания в почве подвижного азота, необходимо существенно увеличивать долю азотных удобрений. Кроме того, излишне глубокое запахование соломы приводит к развитию масляно-кислого брожения и закислению почв. Таким образом, доля запаховаемой соломы должна быть точно обоснована, учитывая отрицательные последствия ее неумеренного запахования.

Качество топливных пеллет из соломы следует признать достаточно высоким (табл. 6), что находит отражение в их экспортной стоимости ~ 4000 RUB (или 130 долл. США) за 1 т. Следовательно, экспортный потенциал соломенных пеллет Беларуси можно оценить по приведенным выше данным в 1–2 млрд долл. США, тем более что пока еще рынок топливных пеллет из растительной биомассы не насыщен.

Что такое энергетический гектар? В табл. 6 приведены усредненные показатели стоимости продукции некоторых сельскохозяйственных культур с 1 га в расчете на урожайность в Беларуси. Во всех случаях стоимость пищевых продуктов в расчете на 1 га посевов выше стоимости топлив, полученных из соответствующего растительного сырья с 1 га. Производство топливных пеллет существенно повышает экономичность сельскохозяйственной продукции с 1 га. Стоимость топливных пеллет из стеблей кукурузы почти эквивалентна стоимости кукурузной муки и в 1.75 раза превышает стоимость зерна с 1 га.

Таблица 6. Стоимость продукции, произведенной с 1 га в Беларуси (принято, что 31 RUB ~ 1 долл. США)

| № | Продукция | Средняя урожайность или выход, т · га ⁻¹ | Цена, RUB · т ⁻¹ | Стоимость, RUB · га ⁻¹ |
|----------|-------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------------|
| 1 | Пшеница (зерно) | 3.0 | 5000 | 15000 |
| 1.1 | Мука | 2.7 | 9000 | 24300 |
| 1.2 | Макароны | 2.7 | 22000 | 59400 |
| 1.3 | Этанол (топливный) | 0.6 | 25000 | 15000 |
| 1.4 | Солома | 3.0 | 750 | 2250 |
| 1.5 | Топливные пеллеты | 3.0 | 4000 | 12000 |
| 2 | Кукуруза (зерно) | 5.0 | 5500 | 27500 |
| 2.1 | Мука кукурузная | 4.5 | 12000 | 54000 |
| 2.2 | Этанол (топливный) | 1.0 | 25000 | 25000 |
| 2.3 | Стебли + початки | 12 | 750 | 9000 |
| 2.4 | Топливные пеллеты | 12 | 4000 | 48000 |
| 3 | Картофель | 20 | 4000 | 80000 |
| 3.1 | Крахмал | 4 | 30000 | 120000 |
| 3.2 | Этанол (топливный) | 1.6 | 25000 | 40000 |
| 4 | Свекла сахарная | 40 | 3500 | 140000 |
| 4.1 | Сахар | 8 | 19500 | 156000 |
| 4.2 | Этанол топливный | 4 | 25000 | 100000 |
| 5 | Зерно рапса | 1.5 | 13500 | 20250 |
| 5.1 | Масло рапсовое | 0.5 | 31500 | 15750 |
| 5.2 | Биодизель (МЭЖК) | 0.5 | 30000 | 15000 |
| 5.3 | Солома рапса | 2.7 | 750 | 2025 |

| № | Продукция | Средняя урожайность или выход, т · га ⁻¹ | Цена, RUB · т ⁻¹ | Стоимость, RUB · га ⁻¹ |
|----------|---------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------------|
| 5.4 | Топливные пеллеты | 2.7 | 4000 | 10800 |
| 6 | Стебли топинамбура | 20 | 750 | 15000 |
| 6.1 | Топливные пеллеты | 20 | 4000 | 80000 |

Таким образом, представляется экономически целесообразным выращивание растительных культур, которые обеспечивают высокий выход стеблевой массы с 1 га. Такими культурами могут быть топинамбур, мискантус гигантский, горец Вейриха, силфия пронзеннолистная и галега восточная. Топинамбур в условиях Беларуси позволяет получать до 20 т сухой стеблевой массы с 1 га и, следовательно, обеспечить производство топливных пеллет на 80 000 RUB · га⁻¹ с энергетическим эквивалентом более 12 т у. т. · га⁻¹. Кроме того, урожайность клубней топинамбура достигает 15 т · га⁻¹, что позволяет получать высокоценные пищевые продукты и корма с потенциальной стоимостью, не меньшей чем для картофеля. Экономически важной особенностью топинамбура является возможность его выращивания без пересева не менее 3 лет на одном месте с незначительным снижением урожайности стеблевой массы. Другие интенсивно растущие культуры (например, мискантус гигантский) могут давать стабильный урожай при выращивании на одном месте без пересева более 10 лет.

Таким образом, можно считать экономически целесообразным выращивание в Беларуси энергоинтенсивных культур, расходуемых в качестве сырья для производства твердого топлива.

Литература

- [1] Бойлс Д. Биоэнергия: технология, термодинамика, издержки. М.: Агропромиздат, 1987. 152 с.
- [2] Смирнов П. М. Агрохимия. М.: Агропромиздат, 1991. С. 287.
- [3] Биохимия культурных растений / Под ред. А. И. Ермакова. М.; Л.: Гос. изд.-во колх. и совх. лит.-ры, 1958. 701 с.
- [4] agro-byrsa.ru/prices/wheat (Агроновости, агробиржа)
- [5] Головач А. А. – Режим доступа: <http://www.agriculture.by/> «Белорусское сельское хозяйство». Июль 2009. № 7(87). – Дата доступа 20.09.2013.

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОЛЕФИНОВ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

**В. М. Аббасов, Т. А. Мамедова, Э. Н. Аскерова, Х. Ш. Теюбов,
Н. В. Гасанханова**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,
Азербайджан, Аз 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30,
e-mail: tamedova.tarana@rambler.ru*

Реферат: разработан процесс получения низкомолекулярных олефинов C_2-C_4 в результате термокаталитического превращения хлопкового масла с использованием природных нанотрубок галлоизитов в интервале температур 500–800 °С; приведены состав и физико-химические характеристики жидких продуктов пиролиза.

Ключевые слова: растительное масло, галлоизиты, низкомолекулярные олефины, термокаталитическое превращение.

Среди всех различных вариантов использования биосырья пиролиз и крекинг растительных масел представляется простым и эффективным методом вовлечения их в структуру производства топлив, их компонентов и продуктов для нефтехимии на современных НПЗ [1].

Компанией UOP (США) разработан процесс Green Gasoline [2], в котором каталитическому крекингу подвергается смешанное сырье, состоящее из вакуумного отгона, растительных масел и жиров. Процесс может быть осуществлен в двух режимах – бензиновом «Green Gasoline» и олефиновом «Green Olefin». В табл. 1 приводятся материальные балансы обоих процессов в сравнении с традиционным каталитическим крекингом вакуумного отгона.

Таблица 1. Материальный баланс процесса каталитического крекинга с вовлечением растительных масел и жиров при различных режимах

| Выход, мас.% | Режим получения бензина | | Олефиновый режим | |
|---------------------------|-------------------------|---|------------------|---|
| | сырье | | сырье | |
| | Вакуумный отгон | Вакуумный отгон/растительные масла и жиры | Вакуумный отгон | Вакуумный отгон/растительные масла и жиры |
| ΣC_2 | 2.2 | 3.7 | 12.7 | 12.6 |
| ΣC_3 | 4.0 | 4.5 | 24.0 | 24.2 |
| ΣC_4 | 7.9 | 6.5 | 15.0 | 13.4 |
| Бензин | 45.5 | 44.9 | 27.3 | 22.7 |
| Легкий вакуумный газойль | 17.5 | 11.3 | 9.5 | 4.9 |
| Тяжелый вакуумный газойль | 19.5 | 12.7 | 5.0 | 3.0 |
| Кокс | 3.4 | 4.5 | 6.5 | 6.5 |

| Выход, мас. % | Режим получения бензина | | Олефиновый режим | |
|------------------------|-------------------------|--|------------------|--|
| | сырье | | сырье | |
| | Вакуумный отгон | Вакуумный отгон/ растительные масла и жиры | Вакуумный отгон | Вакуумный отгон/ растительные масла и жиры |
| Вода / CO _x | 0 | 12.7 | 0 | 12.7 |
| Конверсия, % | 92.1 | 94.8 | 94.8 | 96.8 |

Разработаны многочисленные методы термокрекинга [3–6] и каталитического пиролиза растительного сырья в инертной [7–14] или восстановительной среде [15]. Обзор используемых для этих целей катализаторов дан в работе [16]. Анализ жидкой и газовой фаз продуктов реакции показал, что в результате реакции образуются линейные и циклические парафины и олефины, а также кислородсодержащие соединения, например альдегиды и карбоновые кислоты. Было отмечено, что эти соединения образуются при крекинге глицериновой части триглицеридов [17].

В работе [18] была предложена схема разложения триглицеридов на карбоновые кислоты, акролеин и кетены. В зависимости от условий реакции эти соединения в дальнейшем расщепляются с образованием сложных эфиров карбоновых кислот и углеводородов. Наконец, карбоновые кислоты декарбоксилируются или декарбонилируются с образованием соответственно углекислого газа и парафинов или угарного газа, олефинов и воды [17].

В ряде работ [1, 7–10, 14, 19, 20] показано, что присутствие различных типов цеолитов резко меняет состав продуктов, образующихся при расщеплении растительных масел, при этом практически не образуется кислородсодержащих соединений.

Каталитическая дезоксигенация жирных кислот и их производных на металлических катализаторах в отсутствие водорода вызывает особый интерес. Получение углеводородов из продуктов крекинга растительных масел на оксидах переходных металлов было изучено в работе [21], селективное декарбоксилирование карбоновых кислот и эфиров жирных кислот – на никель- и палладийсодержащих катализаторах в работах [22, 23].

В ИНХП НАН Азербайджана проведены исследования по получению низкомолекулярных олефинов термокаталитическим превращением хлопкового масла с использованием галлоизитов, представляющих собой алюмосиликаты формулы $Al_2[Si_2O_5](OH)_4 \cdot 2H_2O$. Галлоизиты относятся к семье каолинитовых глинистых минералов с высоким соотношением Al/Si по сравнению с другими алюмосиликатами, имеют преимущественно полую трубчатую структуру и состоят из слоев оксидов алюминия и кремния. Толщина слоев в гидратном минерале приблизительно 10 Å, а в дегидратированном – уменьшается до 7.2 Å. Эти слои в минерале галлоизита закручены в трубки, в которых слой кремнезема находится на внешней поверхности трубки, в то время как слой оксида алюминия относится к внутренней поверхности люмена (отверстия) [24–26].

Наружный диаметр трубок изменяется от 40 до 100 нм со средним значением 70 нм. Диаметр внутреннего люмена (отверстия) колеблется от 10 до 50 нм и в среднем равен 20 нм. Длина трубок лежит в диапазоне 0.5–2.0 $\mu\text{м}$.

Экспериментальная часть

Процесс термического крекинга хлопкового масла проводился на лабораторной проточной микроустановке при температуре 700–800 °С, массовой скорости подачи сырья (МСПС) 20–22 ч⁻¹, содержании водяного пара 5%. В качестве поверхности нагрева использована кварцевая крошка.

Процесс термокаталитического крекинга хлопкового масла также проводился на лабораторной проточной микроустановке при температурах 500–800 °С, МСПС 20–22 ч⁻¹, содержании водяного пара 5% с использованием в качестве катализатора предварительно таблетированных и измельченных галлозитов.

Материальный баланс процесса термокрекинга хлопкового масла приведен в табл. 2. Как видно из представленных результатов, увеличение температуры проведения процесса в интервале 700–800 °С приводит к увеличению содержания образующихся газов от 73.1 до 85.8 мас.% при одновременном уменьшении содержания жидкого катализата от 19.6 до 4.5 мас.%.

Таблица 2. Материальный баланс процесса пиролиза хлопкового масла при температуре 700–800 °С

| Показатель | Температура процесса, °С | | |
|--|--------------------------|------|------|
| | 700 | 750 | 800 |
| Взято, мас.% | | | |
| Хлопковое масло | 100 | 100 | 100 |
| Получено: | | | |
| Газ до C ₄ , в том числе | 73.1 | 80.5 | 85.8 |
| метан | 8.3 | 10.3 | 11.8 |
| этан | 2.6 | 3.1 | 3.8 |
| этилен | 43.9 | 51.0 | 56.1 |
| пропан | 2.4 | 1.5 | 1.2 |
| пропилен | 4.8 | 3.8 | 2.3 |
| бутан | 2.6 | 2.8 | 3.4 |
| Σ бутиленов | 8.5 | 8.0 | 7.2 |
| Жидкий катализат | 19.6 | 10.6 | 4.5 |
| Кокс | 6.0 | 7.3 | 8.1 |
| Потери | 1.3 | 1.6 | 1.6 |
| Суммарное содержание олефинсодержащих газов, мас.% | 57.2 | 62.8 | 65.6 |

Изучение состава образующихся газов показало образование в основном этилена 43.9–56.1 мас.% при достаточно низком содержании пропилена 4.8–2.3 мас.%. Содержание бутиленов составило 8.5–7.2%, что сравнимо и несколько выше, чем содержание бутиленов при проведении процесса пиролиза низкосортных нефтяных фракций.

Суммарное содержание олефинсодержащих газов термического пиролиза хлопкового масла составляет 57.2–65.6 мас.%, что в 1.6–4.9 раза больше, чем при глубоком каталитическом крекинге среднестиллятных фракций [27].

Физико-химические характеристики жидких продуктов пиролиза (катализаторов и выделенных из них бензиновых фракций (начало кипения – 200 °С)), приведены в табл. 3.

Таблица 3. Физико-химические показатели катализаторов и бензиновых фракций, полученных при термическом крекинге хлопкового масла

| Показатель | Температура процесса, °С | | |
|--|------------------------------|--------|--------|
| | 700 | 750 | 800 |
| | <i>Катализат</i> | | |
| Йодное число, гJ ₂ /г | 121.3 | 114.2 | 106.2 |
| Сульфированность, % | 92.3 | 97.8 | 100.0 |
| Плотность, кг/м ³ | 801.2 | 826.5 | 832.1 |
| Показатель преломления | 1.4465 | 1.4952 | 1.5012 |
| Содержание фракции, мас.% | | | |
| н. к. – 200 °С | 50.0 | 60.0 | 71.9 |
| 200–350 °С | 35.2 | 26.8 | 17.5 |
| Фракция > 350 °С | 14.8 | 13.2 | 10.6 |
| | <i>Фракция н. к – 200 °С</i> | | |
| Йодное число, гJ ₂ /г | 105.0 | 100.0 | 102.3 |
| Сульфированность, % | 85.1 | 90.2 | 100.0 |
| Плотность, кг/м ³ | 775.6 | 832.8 | 853.2 |
| Показатель преломления | 1.4405 | 1.4912 | 1.4986 |
| Углеводородный состав фракции н. к. – 200 °С | | | |
| ароматические, в том числе | 45.1 | 51.6 | 60.2 |
| бензол | 10.1 | 15.5 | 23.0 |
| толуол | 10.8 | 11.9 | 10.9 |
| ксилолы | 18.6 | 7.8 | 5.2 |
| непредельные | 54.9 | 48.4 | 39.8 |

Как видно из представленных данных, увеличение температуры в пределах 700–800 °С приводит к увеличению в составе катализаторов содержания ароматических углеводородов. Анализ углеводородного состава фракции н. к. – 200 °С, выделенной из состава катализаторов, показал высокое содержание ароматических и непредельных углеводородов, причем с увеличением жесткости процесса количество ароматических углеводородов возрастает. Так, содержание бензола в составе полученных бензиновых фракций возрастает от 10.1 до 23 мас.% при увеличении температуры от 700 до 800 °С, что может быть использовано для его целенаправленного получения.

В табл. 4 приведен материальный баланс процесса термокаталитического крекинга хлопкового масла с использованием галлоизитов.

Таблица 4. Материальный баланс и состав получаемых углеводородных газов процесса термокаталитического превращения хлопкового масла с использованием галлоизитов

| Показатель | Температура, °С | | | |
|---|-----------------|------|------|------|
| | 500 | 600 | 700 | 800 |
| Взято, мас.% | | | | |
| Хлопковое масло | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Получено, мас.% | | | | |
| Газы C ₁ –C ₄ , в том числе | 13.9 | 44.2 | 77.3 | 91.9 |
| метан | 1.04 | 3.6 | 6.4 | 10.3 |
| этан | 0.8 | 2.1 | 2.9 | 2.8 |
| этилен | 4.6 | 16.1 | 31.8 | 44.6 |
| пропан | 0.25 | 0.8 | 1.5 | 4.7 |
| пропилен | 3.4 | 9.2 | 16.3 | 18.7 |
| Σ бутанов | 0.24 | 0.7 | 0.8 | 0.9 |
| Σ бутиленов | 2.07 | 4.9 | 6.3 | 5.9 |
| Σ+C ₅ | 1.5 | 6.8 | 11.3 | 4.0 |
| Катализат, в том числе | 81.6 | 50.8 | 16.8 | 1.5 |
| Фр. н. к. –200 °С | 34.8 | 18.9 | 4.8 | – |
| Фр. 200–350 °С | 17.2 | 12.4 | 6.2 | – |
| Фр. >350 °С | 29.6 | 19.5 | 5.8 | – |
| Кокс | 3.0 | 3.4 | 4.6 | 5.3 |
| Потери | 1.5 | 1.6 | 1.3 | 1.3 |
| Всего | 100 | 100 | 100 | 100 |

Как видно из представленных результатов, при использовании галлоизитов в качестве катализатора с увеличением температуры проведения процесса от 500 до 800 °С выход газовой фракции увеличивается от 13.9 до 91.9 мас.%. При этом содержание этилена в составе углеводородных газов при увеличении температуры до 600 °С увеличивается практически в 3.5 раза и составляет 16.1 мас.%, содержание пропилена при этой температуре составляет 9.2 мас.%. Дальнейшее увеличение температуры проведения процесса до 700 °С приводит к еще большему увеличению выхода этилена (до 29.8 мас.%) и пропилена (до 16.3 мас.%). Если выход этилена при этом несколько ниже его выхода при термическом превращении хлопкового масла, то выход пропилена при этом превышает выход при термическом превращении в 2.9 раза.

Увеличение температуры процесса до 800 °С приводит к увеличению выхода как этилена, так и пропилена, что свидетельствует о сохранении каталитических свойств галлоизитов даже при столь высоких температурах.

Литература

- [1] Shu Q., Nawaz Z., Gao J. et al. // *Biores. Technol.* 2010. Vol. 101(14). P. 5374.
- [2] Holmgren J., Gosling C., Marinangeli R. // *Hydrocarb. Process.* 2007. N 9. P. 67.
- [3] Suarez P. A., Meneghetti S. M., Meneghetti M. R., Wolf C. R. // *Quim Nova.* 2007. Vol. 30. P. 667.
- [4] Alencar J. W., Alves P. B., Craveiro A. A. // *J. Agricult. and Food Chem.* 1983. Vol. 31. P. 1268.
- [5] Fortes I. C., Baugh P. J. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 1994. Vol. 72. P. 103.

- [6] Fortes I. C., Baugh P. J. // J. Braz. Chem. Soc. 1999. Vol. 10. P. 469.
- [7] Park K. C., Ihm S. K. // Appl. Catal., A: General. 2000. Vol. 203. P. 201.
- [8] Katikaneni S. P. R., Adjaye J. D., Bakhshi N. N. // Can. J. Chem. Eng. 1995. Vol. 73. P. 484.
- [9] Schwab A. W., Dykstra G. J., Selke E. et al. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1988. Vol. 65. P. 1781.
- [10] Santos F. R., Ferreira J. C., Costa S. R. // Quim. Nova. 1998. Vol. 21. P. 560.
- [11] Idem R. O., Katikaneni S. P., Bakhshi N. N. // Energy Fuels. 1996. Vol. 10. P. 1150.
- [12] Idem R. O., Katikaneni S. P., Bakhshi N. N. // Fuel Process Tech. 1997. Vol. 51. P. 101.
- [13] Katikaneni S. P., Bakhshi N. N., Adjaye J. D. // Energy Fuels. 1995. Vol. 9. P. 599.
- [14] Katikaneni S. P., Adjaye J. D., Idem R. O., Bakhshi N. N. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1998. Vol. 75. P. 381.
- [15] Prasad Y., Bakhshi N. // Appl. Catal. 1985. Vol. 18, N. 1. P. 71.
- [16] Twaiq F. A., Zabidi N. A., Bhatia S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. Vol. 38. P. 3230.
- [17] Sharma R. K., Bakhshi N. N. // Can. J. Chem. Eng. 1991. Vol. 69. P. 1071.
- [18] Nawar W. W. // J. Agricult. Food Chem. 1989. Vol. 17. P. 18.
- [19] Chang C. C., Wan S. W. // Ind. Eng. Chem. 1987. Vol. 39. P. 1543.
- [20] Lima D. G., Soares V. C., Ribeiro E. B. et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2004. Vol. 71. P. 987.
- [21] Quirino R. L., Tavares A. P., Peres A. C. et al. // J. Am. Oil Chem. Soc. 2009. Vol. 86. P. 167.
- [22] Maher K. D., Bressler D. C // Biores. Technol. 2007. Vol. 98. P. 2351.
- [23] Chew T. L., Bhatia B. S. // Biores. Techn. 2008. Vol. 99. P. 7911.
- [24] Price R., Gaber B., Lvov Y. // J. Microencapsulation. 2001. Vol. 18. P. 713.
- [25] Joussein E., Petit S., Churchman J. et al. // Clay Minerals. 2005. Vol. 40. P. 383.
- [26] Tari G., Bobos I. C., Gomes S. F. // J. Colloid and Interface Sci. 1999. Vol. 210, N 4. P. 360.
- [27] Булкатов А. Н. // Нефтепереработка и Нефтехимия. 2008. № 2. С. 7.

ПРОДУКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЕННЫХ СОСНОВЫХ ОПИЛОК В СМЕСИ С ГУДРОНОМ

В. Е. Агабеков, Д. А. Стрижаков

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси,
Беларусь, 220141, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 36,
e-mail: Ichnm@ichnm.basnet.by*

Реферат: изучено влияние предварительного облучения на компонентный состав древесины и продукты пиролиза сосновых опилок. Показано, что основными жидкими продуктами пиролиза сосновых опилок являются уксусная кислота, ацетон, метанол и фурфурол. Установлено, что в процессе гидротермической переработки смеси с ростом дозы облучения биомассы увеличивается степень превращения гудрона и количество углеводородной фракции в образующихся жидких продуктах. Исследовано влияние наноразмерных катализаторов на выход и состав основных продуктов гидроконверсии гудрона в смеси с сосновыми опилками. Показана возможность получения многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в процессе окислительного термоллиза сосновых опилок.

Ключевые слова: сосновые опилки, облучение, пиролиз, гидротермическая переработка, нанокатализаторы, углеродные нанотрубки.

Среди многочисленных методов переработки возобновляемого растительного сырья в разнообразные химические вещества, в том числе топливные, можно выделить его термическую деструкцию в инертной среде (пиролиз) и в среде водорода (гидрокрекинг) [1, 2].

Целью данной работы явилось получение из сосновых опилок ценных химических веществ, в том числе жидких углеводородов, в процессе их пиролиза; установление влияния наноразмерных катализаторов и предварительного облучения опилок на выход и состав основных продуктов их гидротермической переработки.

В качестве объектов исследования использовали сосновые опилки размером 400 мкм, предварительно высушенные до влажности не более 10 мас.%, облучение которых осуществляли на ускорителе электронов УЭЛВ-10–10 дозами от 0.10 до 2.0 МГр. Известно, что электронное облучение приводит к деструкции молекул целлюлозы и гемицеллюлоз опилок до низкомолекулярных углеводов и способствует созданию активных реакционных центров [3].

Предварительное облучение сосновых опилок влияет на выход продуктов их пиролиза. Так, при облучении опилок дозой 2.0 МГр количество образующейся пиролизной жидкости составляет 42.5 мас.%, что на 5.5 мас.% меньше по сравнению с исходными опилками. Выход твердых продуктов увеличивается на 5.1 мас.% и достигает 29.1 мас.%. При этом количество газообразных продуктов, образующихся при пиролизе облученных сосновых опилок, остается практически постоянным (табл. 1) [4].

Таблица 1. Продукты пиролиза сосновых опилок при различных дозах облучения

| Доза облучения, МГр | Пиролизная жидкость | Твердые продукты | Неконденсируемые газы |
|---------------------|---------------------|------------------|-----------------------|
| | Количество, мас.% | | |
| 0 | 48.0 | 24.0 | 28.0 |
| 0.05 | 45.0 | 2.0 | 28.0 |
| 0.45 | 43.0 | 28.6 | 28.4 |
| 2.0 | 42.5 | 29.1 | 28.4 |

На основании данных кинетического анализа процесса термолитза сосновых опилок с использованием программного обеспечения «NETZSCH Thermokinetics» и модельнезависимого метода Фридмана установлено, что облучение сосновых опилок дозой 1.0 МГр приводит к увеличению скорости их термической деструкции. В неизотермических условиях термолитз как исходных, так и облученных образцов протекает в две стадии [5]. В обоих случаях первая стадия процесса соответствует реакции первого порядка, а вторая – реакции третьего порядка. Предварительное облучение сосновых опилок способствует снижению энергии активации для каждой стадии, при этом энергия активации первой и второй стадий процесса термодеструкции для исходных сосновых опилок составляет 203.0 ± 3.0 и 152.0 ± 2.0 кДж/моль, а для облученных – 167.0 ± 4.0 и 143.5 ± 2.0 кДж/моль соответственно.

Наибольший выход (42.5 мас.%) жидких продуктов пиролиза сосновых опилок, облученных дозой 2.0 МГр, наблюдается при 500–550 °С и при дальнейшем увеличении температуры практически не меняется (рис. 1).

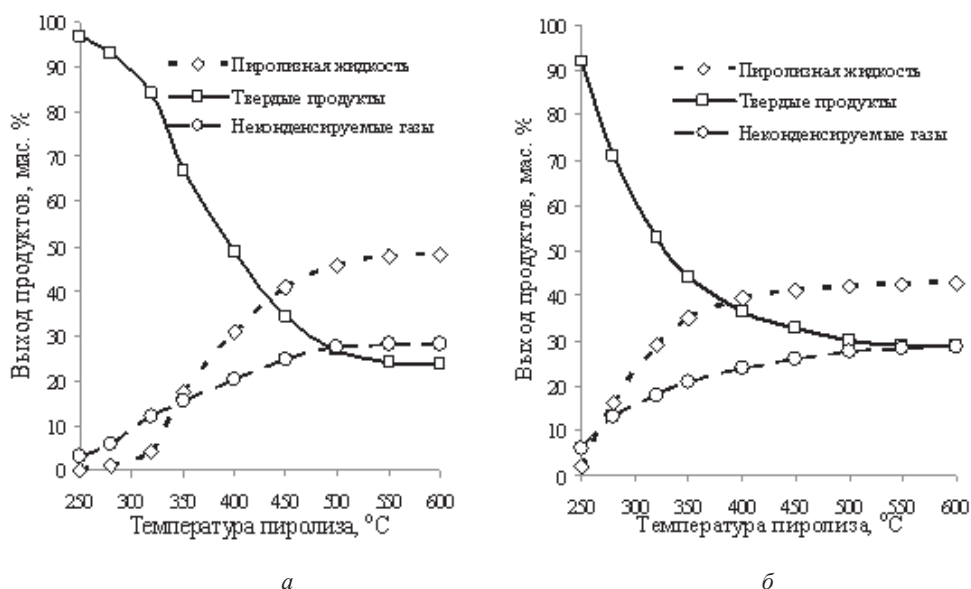


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов пиролиза исходных (а) и облученных (б) сосновых опилок от температуры пиролиза. Продолжительность процесса – 90 мин

Основными жидкими продуктами пиролиза исходных сосновых опилок являются уксусная кислота, метанол, ацетон, формальдегид и фенол. В жидкой фракции также обнаружены этанол, ацетальдегид, фурфурол, этилацетат, муравьиная, пропионовая, акриловая кислоты, метилэтилкетон, метилацетат, метилформиат, фуран и его производные, фенольные соединения.

По сравнению с исходными образцами при пиролизе сосновых опилок, облученных дозой в 2.0 МГр, содержание фурфурола в образующихся жидких продуктах увеличивается более чем в четыре раза и достигает 7.2 мас.%. В пиролизной жидкости наблюдается также увеличение количества метанола (табл. 2).

Таблица 2. Состав жидких продуктов пиролиза сосновых опилок

| Компонент пиролизной жидкости | Концентрация, мас.% | | |
|-------------------------------|---------------------|------|-----|
| | Доза облучения, МГр | | |
| | 0 | 0.45 | 2.0 |
| Уксусная кислота | 9.1 | 8.3 | 7.6 |
| Ацетон | 1.6 | 1.5 | 1.7 |
| Метанол | 2.2 | 2.7 | 3.5 |
| Фенол | 2.4 | 2.8 | 3.1 |
| Метилформиат | 0.2 | 0.2 | 0.3 |
| Фурфурол | 1.7 | 3.5 | 7.2 |
| Этанол | 0.2 | 0.2 | 0.1 |
| Пропионовая кислота | 0.5 | 0.4 | 0.4 |
| Формальдегид | 4.7 | 3.6 | 3.4 |

Основными компонентами газообразных продуктов пиролиза сосновых опилок являются метан, моно- и диоксид углерода, этилен, этан. С ростом дозы облучения сосновых опилок содержание CO_2 в образующихся газообразных продуктах уменьшается и при температуре 500 °С, поглощенной дозе 2.0 МГр составляет 45.7 мас.%, при этом количество CH_4 и CO увеличивается и достигает 15.4 и 35.7 мас.% соответственно [6].

Каталитическая гидроконверсия облученных сосновых опилок в смеси с гудроном. Особенностью всех существующих в мире технологий гидрогенизационной переработки остаточного нефтяного сырья является применение каталитических систем с нанесенными на носитель активными центрами, которые располагаются на поверхности и в порах носителей. В условиях процесса гидротермической переработки тяжелых нефтяных остатков поверхность и поры носителя покрываются высокомолекулярными компонентами сырья, что сопровождается блокированием активных каталитических центров и быстрой дезактивацией катализатора. В свою очередь, с открытием размерного эффекта в области химии и нефтехимии получил развитие наногетерогенный катализ. Нанокаталитические системы близки по свойствам к традиционным катализаторам, но способны продолжительное время проявлять высокую активность в процессе термопревращения высокомолекулярных компонентов сырья [7].

Каталитическая гидроконверсия биомассы проводилась в смеси с вакуумным остатком дистилляции нефти (гудрон ОАО «Нафтан», Беларусь) в автоклаве с постоянным отводом парогазовой фазы и подачей водорода при давлении 7.0 МПа и кратности его циркуляции $500 \text{ м}^3_{\text{H}_2} / \text{м}^3_{\text{гудрона}}$, температуру в зоне реакции варьировали от 340 до 430 °С. Наноразмерные частицы катализатора получали из прекурсора – водного раствора парамолибдата аммония (ПМА, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Образование нанокатализаторов происходило *in situ* в процессе гидрокрекинга смеси гудрона и сосновых опилок из микроэмульсии (вода/масло), содержащей прекурсор катализатора, путем термического воздействия на систему. ПМА предварительно растворяли в воде, полученный водный раствор в количестве 1.2% от массы реакционной смеси равномерно распределяли в гудроне при помощи кавитационного диспергатора. При этом капли дисперсной фазы (вода) в гудроне выполняли роль «микрореакторов» – центров формирования нанокатализатора. При нагревании сырья (гудрона или его смеси с сосновыми опилками), содержащего в своем объеме равномерно распределенный прекурсор катализатора, до рабочей температуры процесса (430 °С) уже при достижении 120–140 °С наблюдается интенсивное испарение воды из раствора и разложение ПМА. В свою очередь, по мере удаления влаги капля уменьшается, соль концентрируется и ее кристаллы образуют кластер $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. При дальнейшем нагревании системы до 430 °С происходит термодеструкция $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ до оксида молибдена (рис. 2) [8].

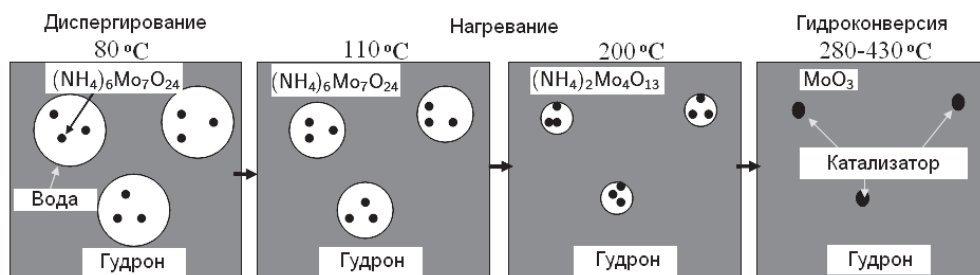


Рис. 2. Схема образования наночастиц катализатора

При гидротермической переработке исходного гудрона (без катализатора) в течение 2 ч при различных температурах процесса (340–430 °С) образуется гидрогенизат (смесь легких и средних углеводородов), неконденсируемые газы и твердый остаток (кокс). Гидротермическая деструкция гудрона начинается при температуре 350–360 °С, а при 380 °С выход жидких продуктов, газа и кокса составляет 24.2, 11.8 и 3.6 мас.% соответственно. При температуре процесса 400–420 °С и выше интенсивно протекают вторичные процессы полимеризации смол и асфальтенов гудрона с образованием кокса (9.5 мас.%), при этом выход гидрогенизата и газообразных продуктов увеличивается на 12.0 и 20.3 % и составляет 27.1 и 14.2 мас.% соответственно (рис. 3, а) [9].

В свою очередь, при гидротермической переработке сосновых опилок уже при температуре 340 °С наблюдалось повышенное образование угля (55.3 мас.%). При этом выход углеводородной фракции составил 4.2 мас.%, а газообразных продуктов – 26.2 мас.%. Предварительно было установлено, что максимально возможное количество опилок (размером ≤ 400 мкм) в гудроне, которое не приводит к потере текучести смеси, составляет 18.0 мас.%. Дальнейшее увеличение доли опилок в смеси вызывало ее загустевание.

Процесс гидроконверсии сосновых опилок (18.0 мас.%) в среде гудрона наблюдается уже при температуре 340 °С, а при 400 °С в течение 2 ч процесса выхода жидких продуктов (водная и углеводородная фракция) составил 31.0 мас.%, при этом увеличилось количество неконденсируемых газов и кокса, уменьшилась доля непревращенного остатка. В свою очередь, выход углеводородной фракции несколько уменьшается и составляет 25.8 мас.% (рис. 3, б). В расчете на сосновые опилки 48.9 мас.% биомассы разлагается с образованием жидких продуктов (20.0 мас.% – углеводородная и 28.9 мас.% – водная фракция), а 35.0 мас.% – с выделением неконденсируемых газов.

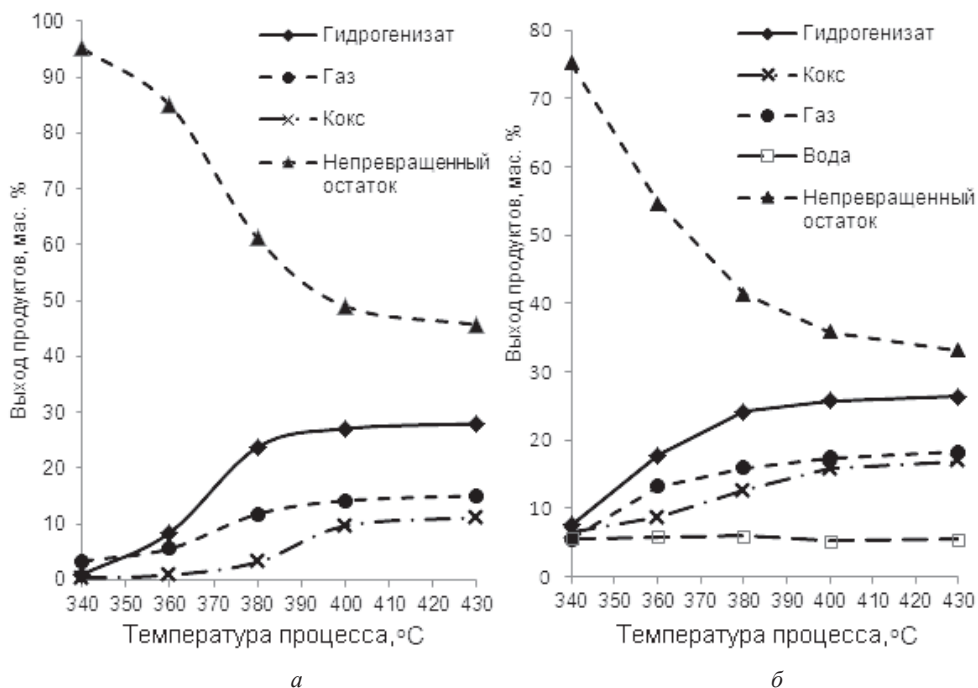


Рис. 3. Зависимость выхода продуктов гидротермической переработки гудрона (а) и гудрона с добавлением сосновых опилок (б) от температуры процесса

Предварительное облучение сосновых опилок приводит к увеличению количества углеводородной фракции в жидких продуктах их гидротермической переработки в смеси с гудроном. Так, при использовании в процессе гидроконверсии сосновых опилок, облученных дозой 1,0 МГр, выход углеводород-

ной фракции увеличивается на 21.3% и составляет 32.8 мас.%, а количество непревращенного остатка уменьшается до 20.2 мас.%. Оптимальной дозой облучения биомассы является 1.0 МГр, так как дальнейшее увеличение дозы практически не влияет на количественный выход и состав продуктов гидротермической переработки смеси.

Углеводородные фракции (УВФ) жидких продуктов гидротермической переработки гудрона и его смеси с сосновыми опилками имеют качественно одинаковый химический состав. Основными компонентами УВФ гидротермической переработки гудрона являются нормальные парафины в ряду C_5 (пентан)– C_{24} (тетракозан). В процессе гидроконверсии гудрона с добавлением 18.0 мас.% сосновых опилок наблюдается увеличение выхода нормальных алканов, кипящих при температуре от 40 до 180 °С, главным образом пентана, гексана и гептана. В составе дистиллята несколько возрастает содержание кислорода и значительно снижается количество непредельных соединений и серы. При гидроконверсии смеси гудрона с 18 мас.% сосновых опилок количество кислорода в углеводородной фракции жидких продуктов не превышало 5.0 мас.%, а содержание серы – 1.2 мас.%, при этом значение кислотного числа составляло 0.6–0.7.

Основными компонентами газообразных продуктов гидротермической переработки смеси гудрона и сосновых опилок являются метан, этан, этилен, сероводород, монооксид и диоксид углерода. В незначительных количествах образуются пропан, *изо*-бутан, бутан и бутен.

При температуре 170–260 °С выделяются газы с преимущественным содержанием диоксида углерода (до 96.0 мас.%), образующегося главным образом в результате декарбоксилирования карбоксильных групп целлюлозы, содержащейся в опилках. В свою очередь, по мере повышения температуры в реакторе количество CO_2 в смеси уменьшается, увеличивается выход монооксида углерода, обусловленный, по-видимому, восстановлением кислородсодержащих компонентов сосновых опилок водородом. С ростом температуры гидротермической переработки смеси гудрона с сосновыми опилками повышается выход метана, этана, сероводорода, оксида углерода и непредельных углеводородов.

При гидротермической переработке гудрона и его смеси с сосновыми опилками наряду с жидкими и газообразными продуктами образуется кокс, количество которого при гидроконверсии гудрона составляет 9.0–9.5 мас.%, а в смеси с опилками увеличивается до 16.0–18.0 мас.% (рис. 3). При этом с увеличением продолжительности процесса до 3 ч выход кокса достигает 24.2 мас.%. Коксообразование является лимитирующим фактором для повышения температуры и продолжительности процесса гидроконверсии смеси.

Выход кокса значительно снижается при каталитической гидроконверсии гудрона и его смеси с сосновыми опилками в присутствии наноразмерного катализатора, образующегося *in situ* в углеводородной среде из водного раствора парамолибдата аммония.

Эффективность снижения коксообразования при гидроконверсии гудрона или его смеси с сосновыми опилками зависит от продолжительности диспергирования микроэмульсии и концентрации соли молибдена в исходном водном растворе и определяется размером формирующихся при этом частиц катализатора [8].

Наименьшее количество кокса образуется при концентрации парамолибдата аммония 0.09 мас.% (0.05 мас.% в пересчете на молибден). При этом в случае гидроконверсии исходного гудрона, его смеси с исходными и облученными сосновыми опилками содержание кокса составляет 0.8, 4.8 и 4.3 мас.% соответственно. В свою очередь, выход углеводородной фракции (н. к. – 320 °С) жидких продуктов гидроконверсии гудрона и его смеси с исходными и облученными сосновыми опилками увеличивается и при 430 °С составляет 28.8, 27.2 и 33.8 мас.% соответственно, а количество газов уменьшается (табл. 3).

Таблица 3. Выход продуктов гидроконверсии гудрона и его смеси с сосновыми опилками в присутствии нанокатализатора (0.09 мас.% ПМА) при температуре 430 °С

| Сырье | Гудрон | Гудрон + сосновые опилки | Гудрон + облученные сосновые опилки (1.0 МГр) |
|-------------------------------|--------|--------------------------|---|
| <i>Выход продуктов, мас.%</i> | | | |
| Гидрогенизат (70–320 °С) | 28.8 | 27.2 | 33.8 |
| Газ | 10.4 | 11.9 | 14.9 |
| Кокс | 0.8 | 4.8 | 4.3 |
| Водный раствор | – | 4.7 | 4.1 |
| Непревращенный остаток | 60.0 | 51.4 | 42.9 |

В углеводородной части жидких продуктов каталитического гидрокрекинга как гудрона, так и его смеси с опилками увеличивается доля дизельной фракции, уменьшается количество серы и непредельных углеводородов, что подтверждается снижением значений йодных чисел с 48–52 до 18–21.

Образующиеся в процессе гидроконверсии смеси гудрона с сосновыми опилками частицы катализатора, при концентрации ПМА 0.06 мас.% и времени диспергирования микроэмульсии 40 мин, имеют сферическую форму со средним диаметром 75–80 нм (рис. 4, а). При уменьшении концентрации прекурсора катализатора в смеси гудрона с сосновыми опилками до 0.04–0.05 мас.% размеры частиц составляет 25–27 нм (рис. 4, б) и при этом на них наблюдается рост углеродных нанотрубок.

При использовании в процессе гидроконверсии смеси гудрона и опилок прекурсора крекингующего компонента нанокатализатора (нитрат алюминия, оксихлорид циркония) значительно увеличивается выход углеводородной фракции жидких продуктов.

Окислительный термолиз сосновых опилок. Окислительный термолиз предварительно модифицированных (термическая обработка образцов на воздухе при температуре 220 °С в течение 2 ч) сосновых опилок и рисовой

соломы осуществляли при атмосферном давлении и температурах от 300 до 700 °С. Полученный при окислительном термоллизе образец твердый продукт (уголь) подвергался ультразвуковой обработке (частота ультразвука 42 Гц).

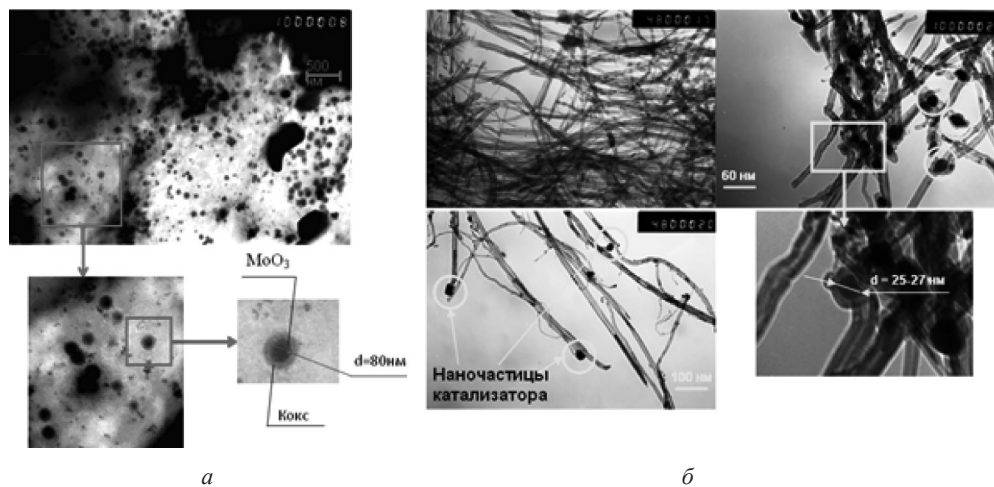


Рис. 4. Фотографии ПЭМ наночастиц катализатора при концентрации прекурсора:
a – 0.06 мас.%; *б* – 0.04 мас.%

В угле, полученном в процессе «циклического» окислительного термоллиза сосновых опилок при различных температурах (от 400 до 450 °С), помимо аморфного углерода были обнаружены многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) (рис. 5). Углеродные нанотрубки имеют диаметр 25–30 нм, толщину стенок 6–8 нм, длина МУНТ достигала 22 мкм. Для полученных МУНТ характерно постоянство наружного диаметра углеродной нанотрубки по всей ее длине, что предполагает стабильность условий ее роста [10].

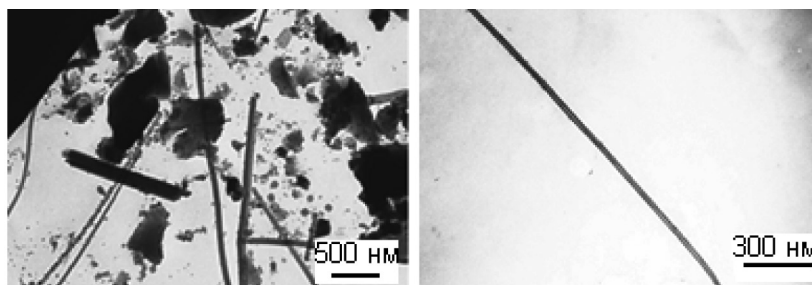


Рис. 5. Фотографии ПЭМ МУНТ, полученных при окислительном термоллизе сосновых опилок при температуре 430 °С

Необходимо отметить, что в твердых продуктах окислительного термоллиза рисовой соломы углеродных наноструктур не наблюдалось. МУНТ также не образовывались при окислительном термоллизе непосредственно лигнина

и целлюлозы, выделенных из сосновых опилок. По-видимому, химический состав биомассы оказывает значительное влияние на процесс образования и роста МУНТ. Не исключено, что образование МУНТ в процессе окислительного термолитического термолиза сосновых опилок протекает по «темплатному» механизму. Так, на 4–7-м цикле термодеструкции опилок в атмосфере воздуха в структуре образующегося угля были обнаружены нанометровые каналы диаметром 30–40 нм, размеры которых соизмеримы с наружным диаметром полученных углеродных нанотрубок (рис. 6). В процессе роста МУНТ наноканалы выполняют функцию матрицы (темплата), образованной параллельными рядами наноразмерных пор. Образование наноканалов в угле, полученном при окислительной термодеструкции сосновых опилок, происходит, по-видимому, в результате сгорания целлюлозы, которая является одним из компонентов древесины.

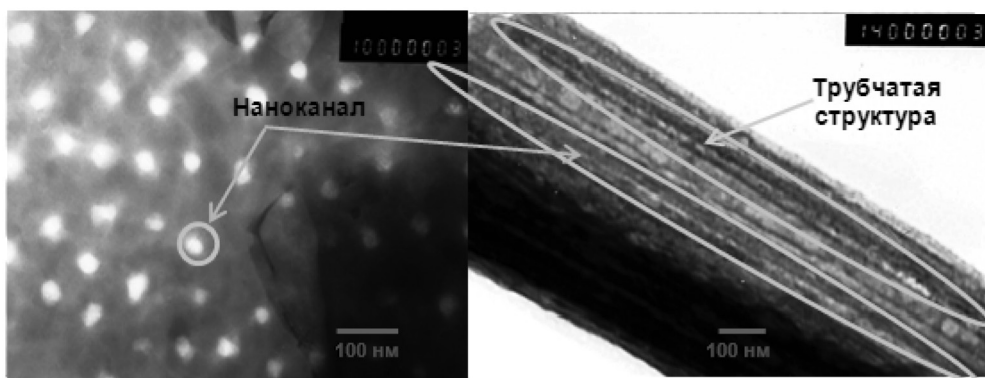


Рис. 6. Фотографии ПЭМ угля окислительного термолитического термолиза сосновых опилок, полученного при температуре 430 °С

Так, согласно данным литературы [11], основными анатомическими элементами древесины хвойных пород служат прозенхимные клетки *трахеиды* (до 95 об.%), клеточные стенки которых состоят из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы. В свою очередь, в надмолекулярной структуре целлюлозы выделяют микрофибриллы с диаметром от 10 до 30 нм (диаметр обнаруженных в угле наноканалов около 30 нм) [11], которые в клеточной стенке трахеид образуют каркас, заключенный в лигнингемицеллюлозную матрицу. Установлено, что основная потеря массы целлюлозы при окислительном термолитическом термолизе сосновых опилок происходит при температуре 330–350 °С, а более термически устойчивый компонент древесины лигнин разлагается при температуре выше 430 °С. По-видимому, образующийся в процессе окислительной термодеструкции микрофибрилл целлюлозы углеродсодержащий газ поступает вовнутрь сформированных при ее сгорании наноканалов и в условиях высоких температур осажается на их стенках в виде углерода, из которого впоследствии формируются МУНТ.

В свою очередь, прозенхимные клетки рисовой соломы представлены лубяными волокнами, содержание которых в биомассе не превышает 25 об.%. По сравнению с трахеидами сосновой древесины лубяные волокна рисовой соломы характеризуются более низкой степенью лигнификации, что, по-видимому, влияет на процесс образования наноканалов в структуре угля, образующегося в процессе окислительного термолиза рисовой соломы.

Литература

- [1] Toor S. S. // Energy. 2011. Vol. 36. P. 2328.
- [2] Demirbas A. // Energy Sources. 2005. Vol. 27. P. 1235.
- [3] Стрижаков Д. А., Солнцев А. П., Агабеков В. Е. и др. // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 1. С. 53.
- [4] Стрижаков Д. А., Солнцев А. П., Агабеков В. Е. // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2011. № 3. С. 64.
- [5] Стрижаков Д. А., Солнцев А. П., Будейко Н. Л., Сычева О. А. // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 4. С. 55.
- [6] Стрижаков Д. А. // Приложение к журналу «Вес. НАН Беларусі». Сер. хим. наук. 2012. Ч. 1. С. 49.
- [7] Хаджиев С. Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51, № 1. С. 3.
- [8] Стрижаков Д. А., Кадиев Х. М., Агабеков В. Е. и др. // Докл. НАН Беларусі. 2013. Т. 57, № 4. С. 75.
- [9] Strizhakov D. A., Korbut V. I., Kadiev Kh. M. et al. // Petroleum chemistry. 2013. Vol. 53, N 4. P. 255.
- [10] Стрижаков Д. А., Солнцев А. П., Агабеков В. Е. и др. // Докл. НАН Беларусі. 2012. Т. 56, № 3. С. 78.
- [11] Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1978. 356 с.

ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИЯ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА МЕТИЛОВЫМ СПИРТОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА. СИНТЕЗ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

М. М. Мовсумзаде¹⁾, И. М. Ахмедов²⁾, Л. Р. Махмудова¹⁾, Н. А. Алиев¹⁾,
И. М. Эйвазова¹⁾

¹⁾Институт химии присадок НАН Азербайджана,
Азербайджан, Аз 1029, г. Баку, Бейюшюрское шоссе, кв.-л 2062,
e-mail: aki05@mail.ru

²⁾Бакинский Государственный Университет,
Азербайджан, Аз 1148, г. Баку, ул. Захида Халила, 23,
e-mail: info@bsu.az

Реферат: разработан процесс получения дизельного топлива (биодизеля) из подсолнечно-го масла и топливные композиции на основе смесей дизтоплив, биодизеля и присадок.

Ключевые слова: трансэтерификация, биодизельные топлива, растительные масла, топливная композиция, нанокатализатор, цетановое число.

Одними из широко применяемых в мировой практике дизтоплив являются топлива, получаемые из сырья, альтернативного нефти, – растительных масел (подсолнечного, рапсового, соевого, кукурузного), отходов производства масел и животноводства, биомассы и др. Такие виды топлив называются «Биодизелем»; они добавляются к дизельным топливам, вырабатываемым на нефтеперерабатывающих заводах. Согласно данным литературы, количество биодизеля составляет 5% от вырабатываемых на нефтеперерабатывающих заводах дизельных топлив. В ближайшее время количество биодизелей в дизельных топливах составит 15%.

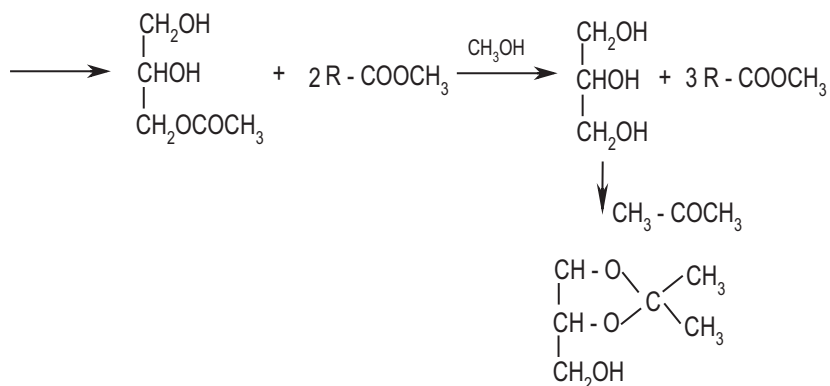
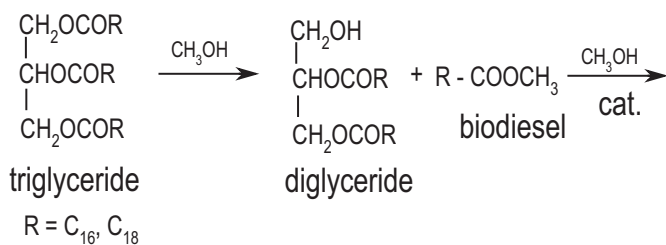
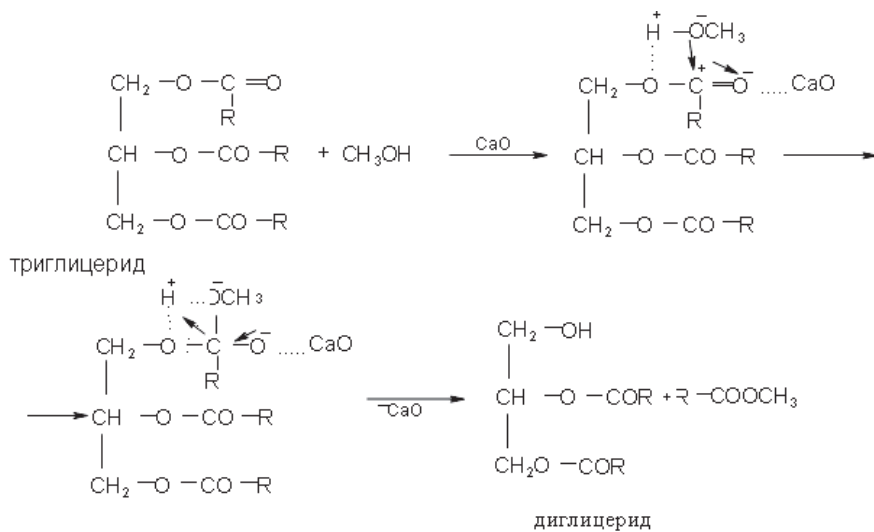
Биодизельные топлива экологически безопасны и при сжигании не выделяют в атмосферу вредных канцерогенных веществ, окислов азота, серы и углерода. Биодизели обладают высокой теплотворной способностью и более высоким цетановым числом (45–60) по сравнению с нефтяными топливами. Биодизели в основном получают реакцией этерификации растительных масел (триглицеридов). Эти реакции осуществляются в присутствии гомогенных и гетерогенных кислых и щелочных катализаторов [1–4].

В представленной работе приводятся результаты исследований по получению биодизельного топлива из подсолнечного масла, использованию полученного биодизеля в композициях с дизельным топливом из нефти, разработке топливных композиций на основе смесей дизтоплив, биодизеля и присадок.

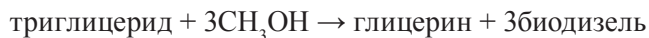
Для получения топливных композиций с присадками нами проводились работы в следующих направлениях: определение оптимальных условий для получения биодизеля путем реакции трансэтерификации подсолнечного масла метанолом; подбор катализаторов для реакции трансэтерификации и присадок; синтез топливных композиций, разработанных на основе биодизеля и присадок.

Известно, что растительные масла (подсолнечное масло) состоят из смеси 55–65% линолевой, 33–36% олеиновой, 5–10% пальмитиновой и стеариновой кислот. Биодизели, синтезированные из масел, состоят в основном из смеси эфиров вышеуказанных непредельных и предельных кислот, вследствие чего процесс окисления и сгорания этих эфиров (биодизеля) происходит намного лучше и быстрее, чем обычного дизтоплива.

Реакция трансэтерификации подсолнечного масла метиловым спиртом протекает по следующей схеме:



В предложенной реакции при перемешивании и нагреве смеси подсолнечного масла, метилового спирта и частиц СаО метиловый спирт и частицы СаО, диффундируя в молекулу масла, координируются вокруг карбонильной группы. Координация карбонильной группы с СаО увеличивает ее электрофильность, и атака электродонорной группы еще больше усиливается. В результате перегруппировки образующегося карбаниона из триглицерида выделяется одна молекула масла в виде метилового эфира. Далее по тому же механизму получается моноглицерид и молекула биодизеля.



Экспериментально синтез биодизеля в присутствии катализаторов осуществляется следующим образом.

В 250 мл трехгорлую реакционную колбу, снабженную нагревателем, механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 20 г чистого метилового спирта (Merck) и 1.388 г СаО катализатора (1.5% относительно масла), перемешивают, поддерживая температуру 60 °С в течение 10 мин. Затем через капельную воронку добавляют 92 г подсолнечного масла. Реакционную смесь перемешивают при 70 °С в течение 2 ч. После того как смесь остыла до комнатной температуры, ее помещают в делительную воронку и оставляют на 24 ч для разделения на фазы. На следующий день образуются 2 фазы. Верхняя фаза – биодизель (смесь метиловых эфиров насыщенных кислот), нижняя – глицерин и непрореагировавшее масло. Биодизельную фазу отделяют, промывают, сушат MgSO_4 , затем перегоняют в вакууме. Выход 68 г (85%), $t_{\text{кип}}$ 172–180 °С (2 мм рт. ст.); n_D^{20} 1.4539; d_4^{20} 0.8812.

Для отделения оставшегося небольшого количества биодизеля нижнюю фазу нейтрализуют 5%-ным раствором H_3PO_4 (рН 7.0) и вновь помещают в делительную воронку. Через несколько часов чистый глицерин – верхнюю (небольшую) часть, отделяют от основного биодизеля, и процесс продолжается до полного превращения масла в эфиры.

Структура полученного биодизеля изучена методами ИК и ЯМР ^1H -спектроскопии. В отличие от спектров подсолнечного масла в спектре ЯМР ^1H биодизеля нет резонансных пиков (4.2–4.5 м. д.) протонов, относящихся к глицериновому фрагменту. В спектре присутствует интенсивный пик при 3.6 м. д., относящийся к группе OCH_3 . Протоны групп CH_3 и $\text{HC}=\text{CH}$ дают сигналы в области 0.85 и 5.3–5.4 м. д. (рис. 1).

Второе направление исследования заключалось в выборе и изготовлении катализатора. Главная особенность этих реакций заключается в способности катализаторов превращать глицериды в биодизели с высокими выходами. Исходя из данных литературы, в качестве гетерогенных катализаторов в основном используют щелочные металлы (Na, K), щелочи (LiOH , NaOH , KOH), соли (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KNO_3), нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также промышленные катализаторы КУ-2, Амберлит-15, Амберлит-A26, Амберлит-A27 [5, 6]. Суперщелочные катализаторы [7–9], такие, как $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, по сравнению

с NaOH и KOH являются более эффективными, и срок их службы более высок. В ряду щелочных гетерогенных катализаторов наиболее эффективным оказался KOH/ γ -Al₂O₃. В присутствии этого катализатора из масла канолы был получен биодизель с выходом 85% [10].

В последние годы большой интерес вызывает использование нанокатализаторов в процессе получения биодизеля из растительных масел. С применением нанокатализаторов реакция этерификации заканчивается за более короткое время с высоким выходом целевого продукта. Так, например, в присутствии нанокатализатора MgO из соевого масла получили биодизель с выходом 79% [11]; с применением смеси нано CaO и ZnO из пальмового масла получили биодизель с более высоким выходом [12, 13].

Для проведения реакции трансэтерификации подсолнечного масла были использованы также активированный CaO с размерами 2.5 и 9 μ m (~ 2500 и 9000 нм). В этом случае выход биодизеля составил менее 40%.

Для увеличения выхода биодизеля нами использована окись кальция с размерами частиц 15–17 нм. Для получения Ca(OH)₂ с наименьшими размерами частиц в реакции Ca(NO₃)₂ · 4H₂O с NaOH в качестве растворителя вместо этиленгликоля был использован этаноламин.

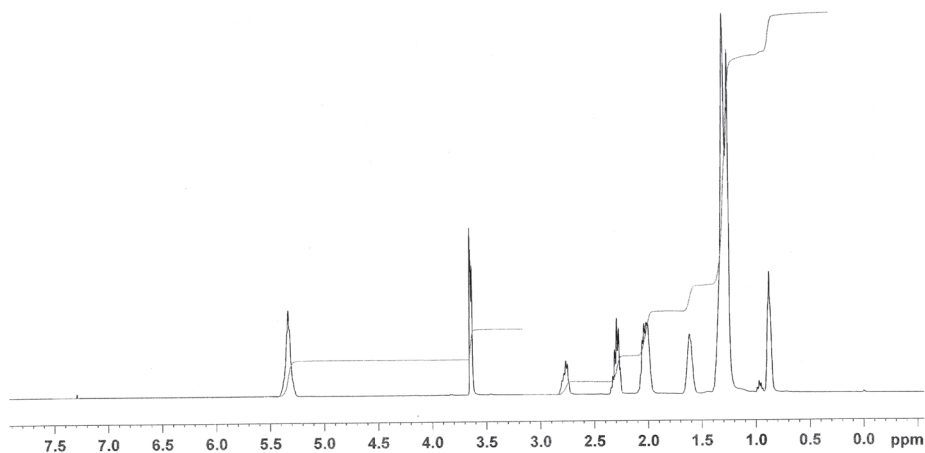


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹H биодизеля

Изготовление нано CaO катализатора. В реакционную колбу помещают 23.6 г (0,1 моль) Ca(NO₃)₂ · 4H₂O и 45 мл свежеперегнанного этаноламина, добавляют 4.2 г NaOH, растворенного в 25 мл дистиллированной воды, и в течение 30 мин сильно перемешивают. Затем отделяют осадок, образующийся после простаивания в течение 5 ч, промывают и сушат в вакуумном эксикаторе. Процесс кальцинации проводят в муфельной печи, снабженной контактным термометром. Путем повышения температуры в течение одной минуты на 10–15 °C до 500 °C можно получить наночастицы CaO с различными размерами (100–130 нм, если повышать температуру на 5 °C в минуту). Структура нано CaO

изучалась в полуконтактном режиме с использованием атомно-силового микроскопа (СЗМУ-Л15). На рис. 2 показан рельеф (3D проекция) наночастиц CaO, а на рис. 3 – их размеры.

Изготовление катализатора CeO_2 , нанесенного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кальцинированную в течение 8 ч при 1000 °С $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ смешивают с водным раствором $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до образования гомогенного раствора при комнатной температуре. Полученную соль отделяют от водного слоя, нагревают при 110 °С в течение 8 ч, затем отжигают в муфельной печи при 500 °С в течение 4 ч. Таким образом приготавливают катализаторы 10 и 15% CeO_2 , нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Третьим направлением исследований было использование полученного биодизеля для разработки топливных композиций с улучшенными эксплуатационными качествами и физико-химическими показателями, которые требуются согласно действующим республиканским и европейским стандартам.

В табл. 1, 2 приведены выходы и физико-химические показатели биодизелей, полученных из метилового и этилового спиртов. Самые высокие выходы биодизелей получены при применении нанокатализатора CaO. Как отмечалось выше, вырабатываемые в Баку дизтоплива по цетановому числу не отвечают требованиям стандартов. Цетановое число взятого нами образца дизтоплива составляет 44–46. Цетановые числа метилового и этилового эфиров составляют 69.02 и 128.76, соответственно (табл. 3).

Были изготовлены топливные смеси на основе производимого в Баку дизтоплива и биодизелей на основе кислот подсолнечного масла и спиртов (метанол, этанол).

Таблица 1. Катализаторы трансэтерификации

| Масло | Спирт | Катализатор | Выход биодизеля, % |
|--------------|---------|---|--------------------|
| Подсолнечное | Метанол | Нано CaO | 85 |
| | | $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 60–70 |
| | | $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3/\text{TiO}_2$ | 65–69 |
| | Этанол | Нано CaO | 86 |

Таблица 2. Эфиры подсолнечного масла (биодизель)

| Масло | Спирт | Биодизель | | | |
|--------------|---------|---|------------|------------|---------------------------|
| | | $t_{\text{кпн}}, \text{ }^\circ\text{C}$ (2 мм рт. ст.) | n_D^{20} | d_4^{20} | ν , г/см ² |
| Подсолнечное | Метанол | 172–180 | 1.4539 | 0.8812 | 20.50 |
| | Этанол | 180–192 | 1.4536 | 0.8813 | 53.66 |

Таблица 3. Цетановые числа дизельного топлива и биодизелей

| № | Топливо | Цетановое число* |
|---|------------------------------------|------------------|
| 1 | Дизельное топливо | 44.01 |
| 2 | Метиловый эфир подсолнечного масла | 69.02 |
| 3 | Этиловый эфир подсолнечного масла | 128.76 |

*Цетановое число определяли по плотности (d_4^{20}) и кинематической вязкости (ν_{20}) по формуле ЦЧ = $(\nu_{20} + 17.8) \cdot 1.5879 / d_4^{20}$ [13].

В табл. 4 приводятся цетановые числа топливных композиций – дизельное топливо и биодизель без присадки в различных соотношениях (концентрация).

Таблица 4. Цетановые числа дизельного топлива с добавлением эфиров подсолнечного масла (биодизелей)

| Топливо | Концентрация, % | Плотность при 20 °С, кг/м ³ | Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с | Цетановое число |
|--|-----------------|--|---|-----------------|
| Дизельное топливо (Баку) | | | 5.37 | 44.01 |
| Дизельное топливо + метиловый эфир подсолнечного масла | 1 | 864 | 5.89 | 43.54 |
| | 3 | 867 | 6.35 | 44.23 |
| | 5 | 872 | 6.64 | 44.51 |
| | 10 | 887 | 7.96 | 46.12 |
| Дизельное топливо + этиловый эфир подсолнечного масла | 1 | 834 | 5.57 | 44.49 |
| | 3 | 838 | 5.94 | 44.98 |
| | 5 | 842 | 6.27 | 45.39 |
| | 10 | 845 | 6.36 | 45.40 |

Испытание противоизносных свойств проводилось согласно ГОСТ-9490–75 на четырехшариковой машине трения. Условия: время – 1 ч; количество оборотов – 1500 об/мин; груз – 20 кг. Разработанные топливные композиции не ухудшали противоизносных свойств дизтоплива (табл. 5).

Таблица 5. Противоизносные свойства метилового эфира подсолнечного масла

| № | Топливо | D_a (мм), диаметр пятна износа |
|---|---|----------------------------------|
| 1 | Дизтопливо (без присадки) | 0.68 |
| 2 | Дизтопливо + 5% метилового эфира подсолнечного масла | 0.52–0.54 |
| 3 | Дизтопливо + 10% метилового эфира подсолнечного масла | 0.50 |
| 4 | Дизтопливо + 15% метилового эфира подсолнечного масла | 0.50 |
| 5 | Дизтопливо + 20% метилового эфира подсолнечного масла | 0.45–0.48 |

Дальнейшие исследования были направлены на улучшение экологических качеств дизельного топлива с добавками биодизеля и антидымных присадок.

Экологическая безопасность автомобильного транспорта является важным компонентом обеспечения защиты окружающей среды в целом. Так, при использовании транспортных средств, работающих на двигателях внутреннего сгорания, в зависимости от состава топлива и строения двигателя в окружающую среду выбрасываются дым, сажа, канцерогенные вещества – окислы азота и серы, ароматические углеводороды, органические кислоты, продукты неполного сгорания и др. Особенно интенсивно данный процесс происходит в больших мегаполисах, где концентрация транспортных средств значительно высока [14, 15].

Известно, что простейшим и экономически наиболее эффективным методом улучшения качества топлива является введение различных присадок.

Для улучшения качества дизельных топлив нами проводились исследования в области получения металлосодержащих антидымных присадок. В результате исследований разработана эффективная антидымная присадка ИХП-706 и допущена к применению в дизельных топливах.

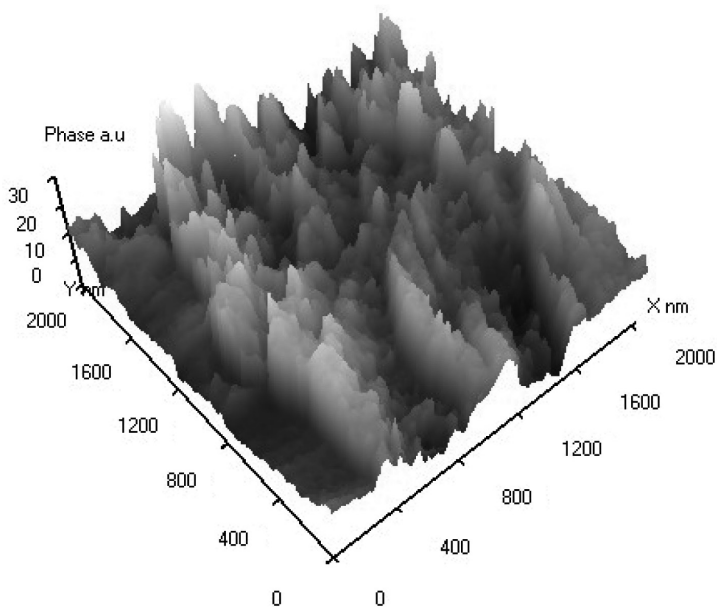


Рис. 2. 3D проекция нано CaO частиц

Присадка ИХП-706 в основном состоит из алкилфенолята бария. Добавление присадки в топливо приводит к выделению в атмосферу вместе с отработанными газами некоторого количества соединений бария. Исследования показывают, что продукты сгорания барийсодержащих компонентов могут состоять из токсичных соединений, к которым относятся и растворимые в кислоте соли бария.

Нами была поставлена задача синтеза кальциевого варианта присадки ИХП-706. Для получения антидымной присадки – аналога присадки ИХП-706 в качестве исходного вещества использовали сульфидалкилфенол. Ввиду того что содержание серы в сульфидалкилфеноляте кальция составляет очень малую часть присадки, количество вредных газов, выпускаемых в атмосферу при горении топлива, тоже незначительно и не влияет отрицательно на детали двигателя. Содержание в присадке незначительного количества серы улучшает антиокислительные, антикоррозионные и противоизносные качества присадки [16].

Сульфидалкилфенолят кальция получали при взаимодействии алкилфенола с серой при 160 °С. Далее осерненный алкилфенол растворяли в дизтопливе и проводили реакцию омыления с гидроксидом кальция. Реакцию проводили по следующей схеме:

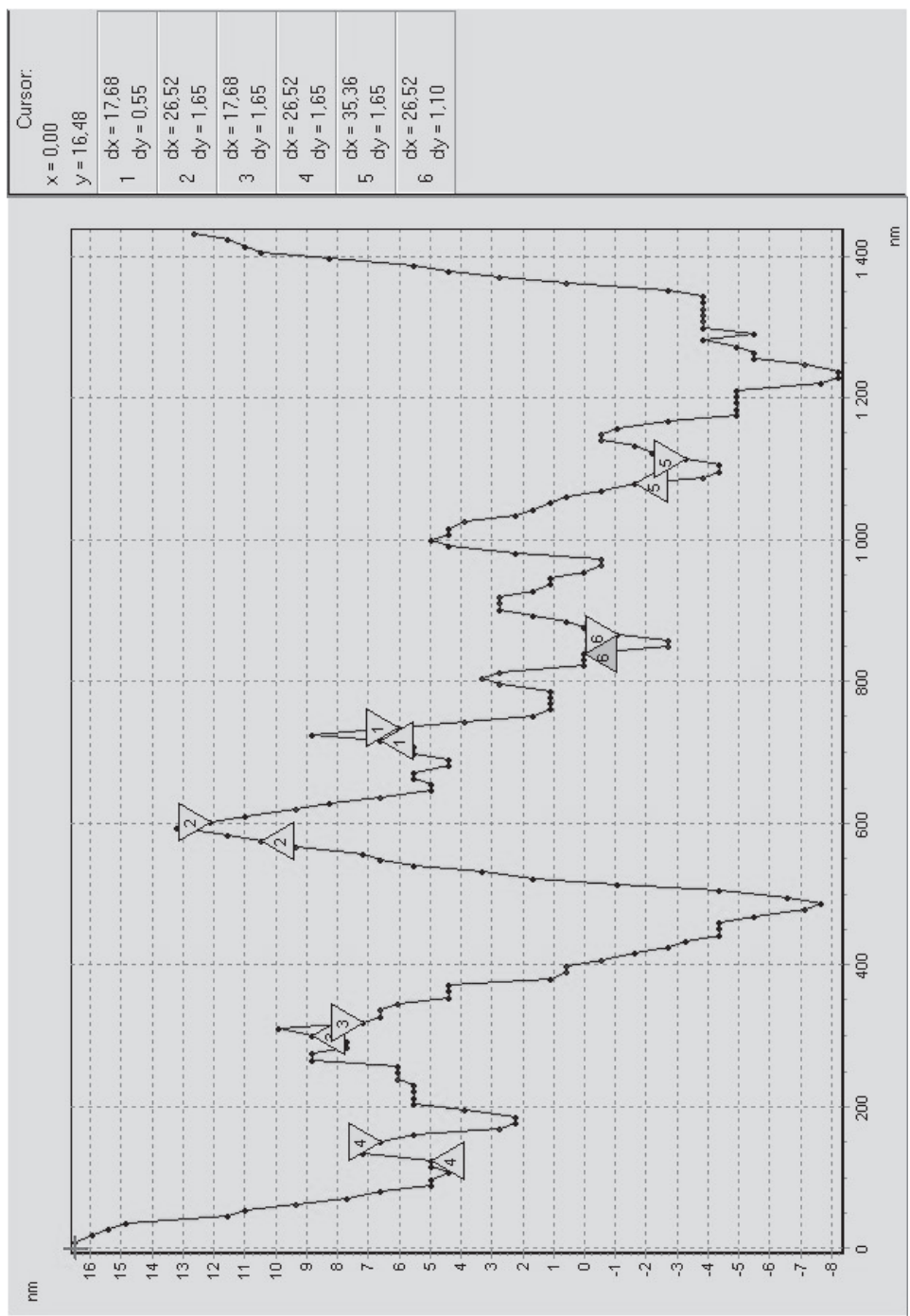
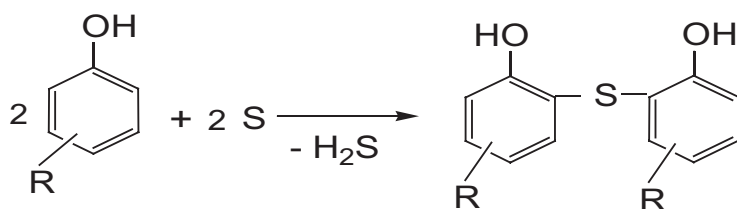


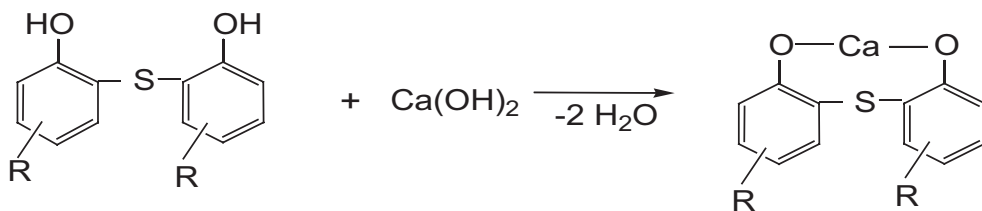
Рис. 3. Размеры nano CaO частиц

1. Получение сульфидалкилфенола

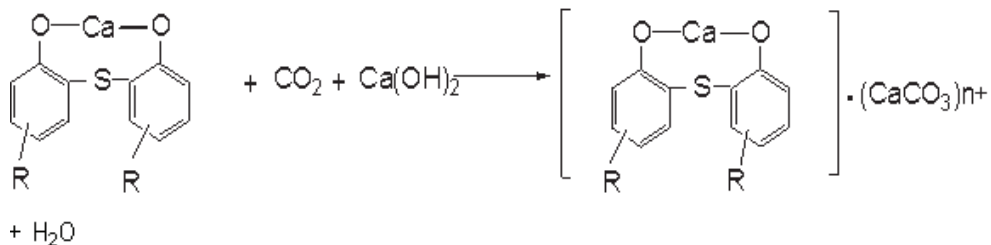


В промышленных алкилфенолах $\text{R} = (\text{C}_8 - \text{C}_{12}) \text{C}_9\text{H}_{19}$

2. Реакция сульфидалкилфенола с гидроксидом кальция



3. Карбонатация сульфида алкилфенолята кальция



При получении алкилфенолята кальция наиболее сложным этапом является процесс карбонатации, так как повышение щелочности присадки зависит именно от этого этапа. Известно, что на процесс карбонатации влияет количество гидроксида кальция, углекислого газа, температура реакции и интенсивность перемешивания массы. Проведенные исследования показали, что при времени подачи CO_2 , равном 2 ч, щелочность синтезированной присадки достигает максимального уровня. При этом количество CO_2 составляет 14% от взятого алкилфенола.

На основе дизтоплива и осерненного алкилфенолята кальция были разработаны топливные композиции. С помощью экспресс-метода изучены противодымные свойства полученных композиций. Результаты исследований даны в табл. 6. Для сравнения также приведены результаты испытаний присадки ИХП-706.

Как видно из табл. 6, по эффективности действия кальциевая присадка не уступает присадке ИХП-706. Однако преимуществом кальций алкилфенолят-

ной присадки является относительная дешевизна ее себестоимости. Кроме того, при использовании бариевой присадки в атмосферу могут выпускаться вредные отходы – сернистые производные бария, в связи с чем многие страны ограничили применение этой присадки.

Таблица 6. Сравнительные показатели противодымных свойств кальций- и барий содержащих алкилфенолятных присадок

| Присадка | Количество присадки в топливе, % | Сокращение дымности, % |
|---|----------------------------------|------------------------|
| Кальций алкилфенолятная присадка | 0.25 | 30 |
| | 0.50 | 53 |
| | 0.65 | 67 |
| | 0.75 | 71 |
| | 1.0 | 75 |
| Осерненная кальций алкилфенолятная присадка | 0.25 | 34 |
| | 0.50 | 55 |
| | 0.65 | 68 |
| | 0.75 | 75 |
| | 1.0 | 82 |
| Барий алкилфенолятная присадка (ИХП-706) | 0.25 | 30 |
| | 0.50 | 60 |
| | 0.65 | 72 |
| | 0.75 | 75 |
| | 1.0 | 78 |
| Барийсодержащая присадка СЛД (Бельгия) | 0.25 | 39 |
| | 0.50 | 54 |
| | 0.65 | 66 |
| | 0.75 | 72 |
| | 1.0 | 80 |

Экспресс-методом проведены первичные испытания и на их основе отобраны эффективные присадки. Используя различные концентрации присадок, разработаны их композиции с дизельным топливом. Как видно из табл. 6, осерненная кальций алкилфенолятная присадка более эффективна, чем другие присадки, в связи с чем были проведены более широкие ее испытания на реальном двигателе ЯМЗ-238. Эффективность композиции и сокращение дымности, образующейся во время эксплуатации двигателя, были определены специальными приборами – дымомерами, установленными на выходе двигателя. Для сравнения также приведены данные испытаний бариевой присадки ИХП-706 (табл. 7).

Как видно из табл. 7, топливная композиция, содержащая 1.4 мас.% осерненного кальций алкилфенолята, обладает высокой эффективностью по сокращению дымности. Так, при использовании данной композиции при эксплуатации дизельного двигателя дымность сокращается на 85%. Присадка обладает высокими моюще-диспергирующими свойствами, что обеспечивает продолжительный режим работы двигателя, улучшает процесс горения, в связи с чем наблюдается значительное снижение расхода топлива (6–8%).

Таблица 7. Исследование противодымных свойств осерненной кальций алкилфенолятной присадки на установке ЯМЗ-238

| Присадка | Концентрация присадки в дизельном топливе, мас.% | Сокращение дымности, % |
|---|--|------------------------|
| Осерненная кальций алкилфенолятная присадка | 1.0 | 72 |
| | 1.4 | 85 |
| Бариевая алкилфенолятная присадка (ИХП-706) | 0.5 | 65 |
| | 1.0 | 70 |

Таким образом, на основе осерненного промышленного алкилфенола получены высокозольные кальциевые присадки и исследованы в дизельных двигателях в качестве антидымных присадок. Установлено, что при добавлении 1.0 мас.% осерненной кальций алкилфенолятной присадки к дизельному топливу дымление снижается на 70–75%.

Литература

- [1] Lin C. Y., Lin H. A. // *Fuel*. 2006. Vol. 85. P. 1743.
- [2] Pinto A. C., Cuariero L. N., Rezende M. C. et al. // *J. Brazilian Chem. Soc.* 2005. Vol. 16. P. 1313.
- [3] Wang Y., Pengrhan S. O., Zhanq L. Z. // *Energy conversion and Management*. 2007. Vol. 48. P. 184.
- [4] Варфоломеев С. Д., Ликовенков А. В. // *Ежегодник Института проблем химической физики РАН*. 2008. № 5. С. 65.
- [5] Kim H. J., Kang M. J., Park Y. M., Kim O. K. // *Catalysis Today*. 2004. Vol. 93. P. 315.
- [6] Ebiura T., Echizen T., Ishikava A. et al. // *Appl. Catal. A. Gen.* 2005. Vol. 283. P. 111.
- [7] Ilgen O., Akin A. N. // *Turk. J. Chem.* 2009. Vol. 33. P. 281.
- [8] Kim H. // *J. Mol. Catal. A. Chem.* 2005. Vol. 247. P. 24.
- [9] Liu X., He H., Wanq Y., Zhu S. // 2007. Vol. 8. P. 1107.
- [10] Vicente G., Conreton A., Martinez M., Azasil J. // *Ind. Crops Prod.* 1998. Vol. 8. P. 29.
- [11] Wang I., Yang J. // *Fuel*. 2007. Vol. 86. P. 328.
- [12] Ngamcharussrivichai C., Totarat P., Bunyakiat K. // *Appl. Catal. A. Gen.* 2008. Vol. 341. P. 77.
- [13] *Топлива, смазочные материалы, технические жидкости: Справочник* / Под ред. В. М. Школьникова. М.: Изд-ский центр «Техинформ», 1999. 79 с.
- [14] Сайдахмедов И. М., Сайдахмедов С. И. // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2007. № 3. С. 33.
- [15] Митусова Т. Н., Калинина М. В. // *Мир нефтепродуктов*. 2005. № 2. С. 5.
- [16] Азев В. С., Середя А. В. // *Химия и технология топлив и масел*. 2009. № 4. С. 10.
- [17] Петрухнова Е. В., Плаксина Р. В., Корнишина Л. Е. // *Химия и технология топлив и масел*. 2011. № 7. С. 21.

СЖИГАНИЕ В КИПАЮЩЕМ СЛОЕ ВОДОУГОЛЬНЫХ ТОПЛИВ ИЗ БЕЛОРУССКИХ БУРЫХ УГЛЕЙ

В. А. Бородуля, Э. К. Бучилко, Л. М. Виноградов

*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
Беларусь, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 15,
e-mail: dsl@hmti.ac.by*

Реферат: рассмотрены особенности сжигания в кипящем слое водоугольного топлива на основе белорусских бурых углей и антрацитового штыба (происхождение – Украина). Экспериментально подтверждены последовательность и рассчитанная по предложенной модели продолжительность стадий горения водоугольного топлива (ВУТ) в зависимости от вида исходного твердого топлива и температуры слоя. Изучены температурные и временные зависимости содержания оксидов серы, азота и углерода в дымовых газах.

Ключевые слова: водоугольное топливо, кипящий слой, сжигание, кавитационно-вихревая технология, выбросы оксидов серы, азота, углерода.

Устойчивое развитие топливно-энергетического комплекса Беларуси тесно связано с эффективным использованием низкосортных местных бурых углей с повышенной зольностью и влажностью, при сжигании которых возникают проблемы с воспламенением и поддержанием устойчивого горения, а также с экологией. Поэтому актуальной является задача улучшения их потребительских свойств как энергетического топлива.

Поиски новых решений в направлении получения более удобных для использования энергоносителей, обладающих относительно невысокой стоимостью, объективно привели к созданию топливных дисперсных систем вода–мелкодисперсный уголь–химические добавки. Водоугольное топливо (ВУТ) представляет собой единую структурированную дисперсную систему, которая содержит до 60–70% твердой фазы, состоящей из частиц микронных (45–200 мкм) фракций органических и минеральных компонентов угля, от 30 до 40% воды, а также, если необходимо, – нерастворимые в воде химические присадки (1%) [1–5].

Свойства ВУТ хорошо согласуются с требованиями технологии кипящего слоя (КС) [6]. Прежде всего, следует выделить следующие особенности ВУТ [7]:

возможность использования в качестве топлива как энергетических, так и низкосортных углей;

обеспечение жестких экологических требований к уровню выбросов оксидов серы и азота с продуктами сгорания;

снижение избытка воздуха в топочном процессе, поскольку содержащаяся в ВУТ вода выполняет функцию промежуточного окислителя;

возможность внесения добавок, стабилизирующих свойства и реологические характеристики ВУТ, а также связывающих диоксид серы;

рациональное использование угольной мелочи, которая обычно составляет значительную часть добываемого угля и отходов углеобогащения;

отсутствие влияния отклонения от заданного качества ВУТ по зольности и влажности на автотермичность режима горения ВУТ в кипящем слое в результате изменения характеристик исходного угля или в процессе его приготовления.

В работе изучена возможность получения водоугольного топлива на основе белорусских бурых углей перспективных месторождений (таблица), а также некоторые особенности его горения в кипящем слое.

Основные качественные характеристики исходных топлив [8]

| Показатель | Лельчицкое месторождение (Беларусь) | Бриневское месторождение (Беларусь) | Антрацитовый штыб (Украина) |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| Зольность, % | 24.3 | 20.0 | 27.3 |
| Влажность естественная, % | 13.0 | 55.0 | 4.8 |
| Выход летучих веществ, % на органическое вещество | 43.8 | 60.0 | 6.3 |
| Элементарный состав, % на органическое вещество: | | | |
| углерод | 69.0 | 64.0 | – |
| водород | 4.7 | 6.0 | – |
| азот | 1.1 | 0.7 | – |
| сера | 2.0 | 1.0 | – |
| кислород | 23.0 | 28.0 | – |
| Низшая рабочая теплота сгорания, кДж/кг | 17179 | 8380 | 22618 |

Водоугольное топливо было получено с использованием кавитационно-вихревой технологии Института технической теплофизики НАН Украины, представляющей собой двухстадийный помол угля, на первой стадии которого в вихревой камере осуществляется сухое измельчение частиц размером 2–3 мм до 10–30 мкм, а на второй стадии в кавитационном диспергаторе – «мокрое» дробление с образованием частиц топлива со средним размером 6–10 мкм и смешивание с водой. Кавитационная обработка способствует деструкции молекул угля с образованием свободных радикалов, в воде образуются атомарный водород, перекись водорода и другие компоненты, способствующие созданию активной дисперсионной среды [9].

Капля водоугольного топлива (рис. 1) представляется в виде сферического плотного слоя, образованного из частиц твердого топлива.

Проведено математическое моделирование процесса горения капли ВУТ и выполнена качественная оценка процессов, протекающих при ее горении в КС.

Первоначально поры между частицами заполнены водой. В процессе прогрева вода начинает испаряться сначала с поверхности капли, затем фронт испарения заглубляется внутрь частицы, продвигаясь к ее центру. Предполагается, что испарение протекает в режиме постоянной скорости сушки, и по

мере прогрева подсушенной внешней оболочки начинается выход летучих веществ. В модели этот процесс рассматривается по аналогии с фазовым переходом – при достижении определенной температуры сначала на поверхности пористой оболочки, а затем внутри нее на фронте испарения летучие вещества выделяются из твердых частиц и, смешиваясь с паром, покидают каплю ВУТ. Внешняя коксовая оболочка, подсушенная и лишенная летучей составляющей, начинает гореть при достижении ее поверхностью температуры воспламенения. На промежуточных стадиях эволюции капли могут одновременно сосуществовать области со всеми состояниями образующих ВУТ сред. Сформулированная на основе нескольких предположений математическая модель представляет собой нестационарную двухтемпературную задачу Стефана с двумя движущимися фронтами испарения в заполненной плотным слоем сферической области.

С помощью предложенной модели рассчитана длительность основных стадий термической подготовки и горения ВУТ. Продолжительность предварительных стадий прогрева капли ВУТ и испарения влаги составляет соответственно несколько секунд и несколько десятков секунд. Время горения коксового остатка значительно превосходит длительность предшествующих стадий и может достигать нескольких десятков минут. Особенностью горения ВУТ является более низкая температура воспламенения в сравнении с пылеугольным топливом. Это связано с активацией поверхности частиц угля водяным паром, что приводит к снижению температуры воспламенения топлива. Так, для ВУТ из углей с высоким содержанием летучих веществ она снижается на 250 °С, а для ВУТ из антрацитов – почти на 500 °С [1, 10].

Для экспериментального исследования процесса горения ВУТ использовался универсальный стенд с кипящим слоем, основным элементом которого является камера сгорания (КС), представляющая собой цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром $D = 55$ мм. Газораспределительная решетка изготовлена из шамотного кирпича толщиной 1.5 см, зажатого между двойными слоями жаростойкой сетки с ячейкой размером 0.5 мм. Высота рабочей зоны над решеткой составляет 0.5 м. На газораспределительной решетке располагается кипящий слой инертного дисперсного материала (кварцевый песок, $d = 0.25$ мм, условная плотность $\rho = 2540$ кг/м³). Температура КС изме-

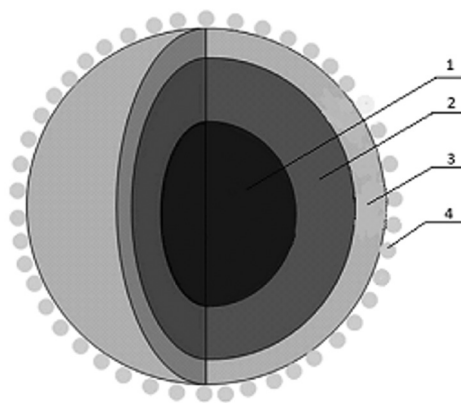


Рис. 1. Модель горения капли ВУТ в кипящем слое: 1 – зернистый слой, заполненный водой (область исходного топлива); 2 – зернистый слой, заполненный паром; 3 – зернистый слой, заполненный паром и летучими веществами; 4 – частицы материала слоя (кварцевый песок)

ряется с помощью хромель-алюмелевой термопары с открытым спаем (диаметр электродов 0.5 мм, изоляция – двухканальная керамическая соломка, помещенная в жаропрочную металлическую трубку). Камера сгорания снабжена наружным электронагревателем в виде нихромовой спирали, покрытая тепловой изоляцией из каолина и стекловаты и помещена в защитный металлический кожух, что обеспечивает минимальные потери тепла из установки. Мощность нагревателя регулируется вручную. Для измерения вертикального профиля температуры термопара перемещается по высоте кипящего слоя.

Кипящий слой создается путем псевдооживления мелкозернистого кварцевого песка воздухом, подаваемым с помощью компрессора. Для визуального наблюдения за поверхностью кипящего слоя и процессом горения на выходе из камеры сжигания закреплено зеркало.

Схема экспериментального стенда представлена на рис. 2, его общий вид – на рис. 3.

Опыты по изучению процесса горения отдельной капли ВУТ проводились следующим образом. Водугольное топливо в количестве 7–10 капель подавалось на поверхность предварительно разогретого кипящего слоя кварцевого песка. Регистрация изменения размеров и формы капли ВУТ в процессе ее выгорания производилась видеокамерой через зеркало. Параллельно с помощью секундомера фиксировалось время выгорания капли с момента попадания на слой до полного ее исчезновения. Подавляющее большинство опытов было проведено для диаметра капель ВУТ $d_k = 3-4$ мм. Эксперименты выполнялись в диапазоне температур 800–900 °С. Оптимальная температура для сжигания ВУТ в кипящем слое составляет 890–910 °С, так как при этой температуре, ввиду особенностей взаимодействия ВУТ с материалом кипящего слоя, унос золы минимален [10].

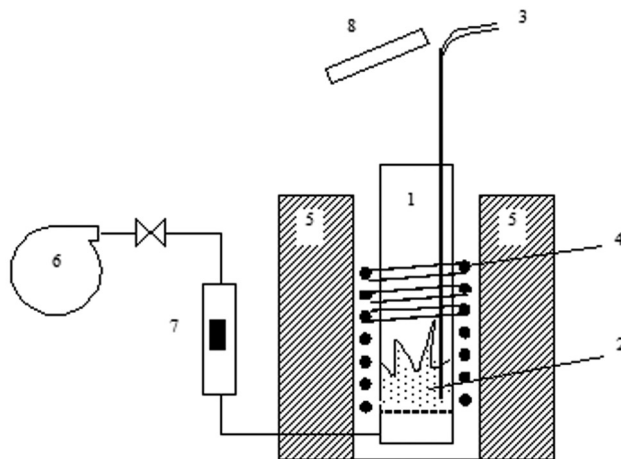


Рис. 2. Схема экспериментального стенда с кипящим слоем: 1 – камера сжигания; 2 – кипящий слой; 3 – термопара; 4 – электрический нагреватель; 5 – термоизоляция; 6 – компрессор; 7 – ротаметр; 8 – зеркало

Экспериментально на лабораторном стенде с КС подтверждена рассчитанная по моделям последовательность и продолжительность стадий горения в кипящем слое образцов ВУТ, приготовленных из разных по своим характеристикам твердых топлив: белорусских бурых углей и антрацитового штыба.

Исследованы особенности взаимодействия водоугольного топлива с материалом кипящего слоя. Оказалось, что при падении капли ВУТ на слой происходит несимметричное ее разрушение, которое зависит как от температуры слоя, так и от влажности суспензии (рис. 4). В большинстве случаев происходит образование куска объемом до 50% исходной капли и множества мелких осколков.

Увеличение температуры кипящего слоя, с одной стороны, ускоряет подсушку поверхности, что приводит к образованию корочки, препятствующей разрушению капли, а с другой – чрезмерная интенсификация процесса испарения влаги повышает вероятность разрыва капли из-за увеличения давления внутри нее. В случае высококонцентрированных ВУТ разрушения капли практически не происходит, что способствует уменьшению уносимых из слоя мелких частиц.

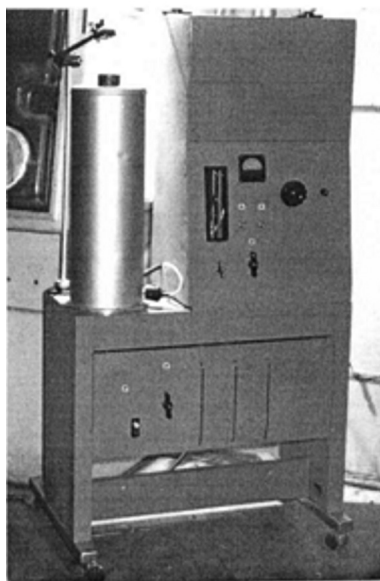


Рис. 3. Общий вид экспериментального стенда для сжигания водоугольных топлив в кипящем слое

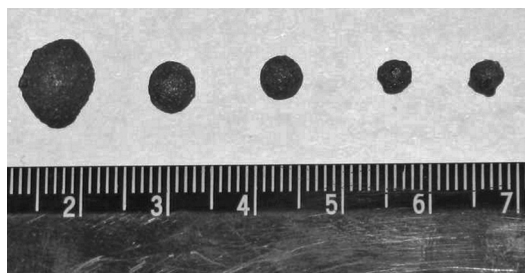


Рис. 4. Фотография агломератов ВУТ на основе лельчицкого бурого угля (уголь – 50%, вода – 50%), извлеченных из кипящего слоя в процессе горения

Экспериментально исследована зависимость продолжительности горения капли ВУТ от характеристик используемого исходного угля и температуры слоя. Стадии прогрева, испарения влаги и выхода летучих веществ не рассматривались из-за сложности их определения, а также вследствие незначительной продолжительности. Анализ полученных данных показывает, что длительность стадии горения ВУТ из антрацита на порядок превышает

длительность горения ВУТ из бриневского бурого угля. Это объясняется тем, что исходные твердые топлива характеризуются высокой пористостью и соответственно высокой внутренней влажностью, достигающей 55–60%, т. е. начальная влажность сухого на вид топлива превышает влажность ВУТ из антрацита. Водоугольное топливо из более качественного лельчицкого бурого угля отличается устойчивым процессом горения, продолжительность горения капли в два раза выше, чем у ВУТ из бриневского угля. Повышение температуры кипящего слоя от 800 до 900 °С сокращает продолжительность процесса горения исследуемых ВУТ на 8–11 с.

Эксперименты по изучению влияния температуры кипящего слоя и коэффициента избытка воздуха на содержание вредных веществ в продуктах горения проводились следующим образом. Первоначально слой псевдоожижался воздухом и разогревался до необходимой температуры. Исследования по влиянию температуры на выбросы оксидов серы, азота и углерода проводились на воздушном дутье в диапазоне 750–970 °С, а коэффициента избытка воздуха α – при 840–860 °С. После разогрева кипящего слоя устанавливался необходимый расход газа (воздух в смеси с азотом). Содержание кислорода, а также оксидов серы, азота и углерода в продуктах сгорания регистрировалось с помощью газоанализатора Testo 350M/XL. Водоугольное топливо в количестве 0.8 мл (15 капель) подавалось в кипящий слой. Каждые 5, 10, 15, 30 и 45 с после подачи ВУТ измерялось содержание CO , NO_x , SO_2 . Следует заметить, что все эксперименты по влиянию температуры проводились при высоком значении коэффициента избытка воздуха $\alpha = 5$, поэтому значения концентрации оксидов азота и серы на рисунках отображают лишь вид зависимости выбросов от температуры слоя. Так как подача топлива носит дискретный характер, то зависимость коэффициента избытка воздуха от времени горения имеет экстремальный характер. В связи с этим значения фиксировались в определенное время (в эксперименте через 15, 30 и 45 с) после подачи ВУТ в камеру сгорания. В результате экспериментов определено, что оптимальная температура слоя, при которой наблюдается минимальное количество выбросов диоксида серы, равняется 800–850 °С, монооксида углерода – 850–900 °С. Повышенное содержание диоксида серы в продуктах сгорания ВУТ из лельчицкого угля объясняется более высоким содержанием серы – 2% против 1% у бриневского бурого угля.

Наличие монооксида углерода в продуктах сгорания даже при высоком значении коэффициента избытка воздуха связано с отрицательным влиянием воды в ВУТ на полноту сгорания топлива, поскольку ввод воды в относительном количестве $G_{\text{в}}/G_{\text{т}} = 1.5$ в зону горения приводит к увеличению концентрации токсичного CO в продуктах сгорания за камерой сжигания в 4–6 раз [11].

При сжигании ВУТ в кипящем слое при температурах 800–900 °С происходит образование лишь «топливных» оксидов азота за счет окисления азотсодержащих соединений [6]. Присутствие воды способствует формированию вокруг капель ВУТ в зоне вторичных реакций восстановительной среды из

образующихся при газификации топлива монооксидов, углерода и водорода, которые разрушают оксиды азота. На начальных стадиях горения (через 5–15 с после подачи ВУТ) с ростом температуры слоя количество выбросов NO_x вначале возрастает и имеет максимум при температуре 850–890 °С, а затем медленно уменьшается. Наличие такого экстремального характера связано с некоторой задержкой выхода летучих и их последующей газификацией [10, 11].

Соединения щелочноземельных металлов, входящие в состав минеральной части сжигаемого угля, связывают образующиеся оксиды серы. В случае необходимости возможно введение присадок в виде водных растворов.

Подтверждается противоположная тенденция в закономерностях выбросов оксидов серы и азота (рис. 5), характерная для твердых топлив (уголь, горючие сланцы) [12]. Наибольшие выбросы оксидов серы и азота имеют место на начальной стадии горения ВУТ (10–15 с).

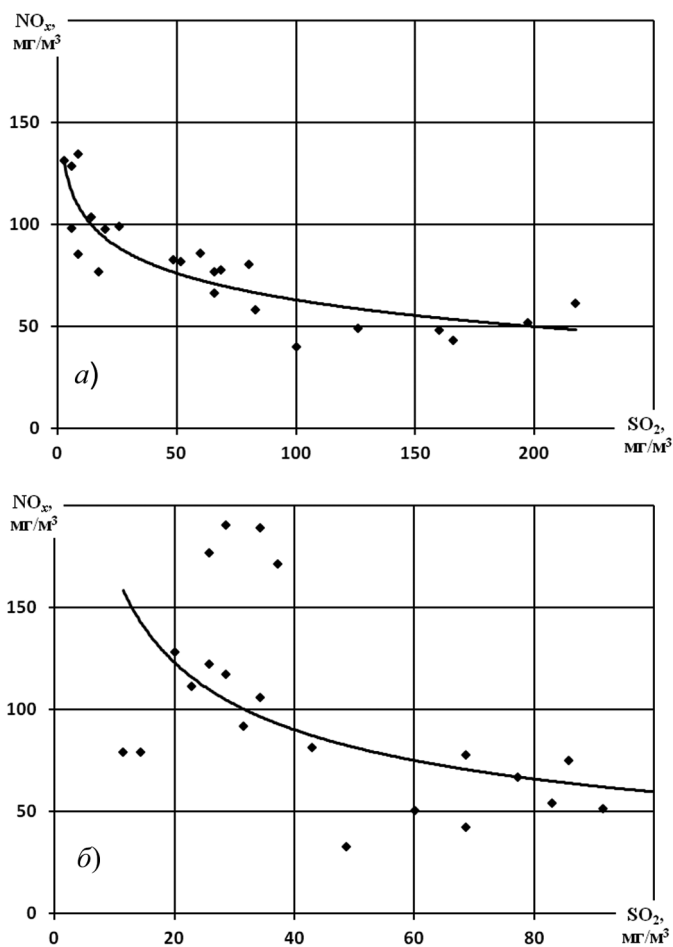


Рис. 5. Взаимосвязь выхода оксидов азота и серы при сжигании ВУТ на основе лельчицкого (а) и бриневского (б) бурого угля через 30 с после подачи ВУТ в слой

На рис. 6 представлены зависимости содержания оксидов серы и азота в газообразных продуктах, образовавшихся при сжигании ВУТ, от коэффициента избытка воздуха. С увеличением концентрации окислителя возрастает эффективность горения топлива и снижаются выбросы диоксида серы, что приводит к росту концентрации оксидов азота. Последующее снижение выбросов NO_x , по-видимому, связано с некоторым уменьшением количества подаваемого топлива.

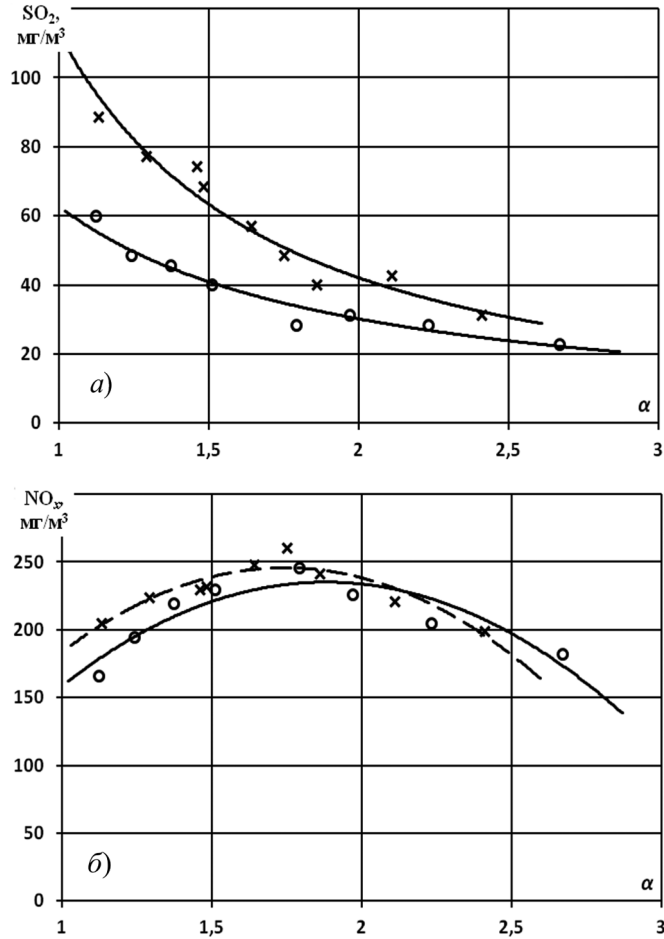


Рис. 6. Зависимость выхода оксидов серы (а) и азота (б) от коэффициента избытка воздуха при сжигании ВУТ на основе лельчицкого и бриневского бурых углей: \times – ВУТ на основе лельчицкого угля; \circ – ВУТ на основе бриневского угля

Исследована принципиальная возможность самостоятельного – без дополнительной подсветки – горения ВУТ в кипящем слое. Наиболее удовлетворительные результаты получены для высококонцентрированных ВУТ на основе антрацита и бурого угля Лельчицкого месторождения, который по своим

качественным характеристикам близок к каменным углям. Так, с образцами ВУТ из антрацита при расходе 1 мл/мин наблюдался устойчивый процесс горения в течение 30–40 мин, с образцами из лельчицкого бурого угля – от 20 до 30 мин.

Авторами рассмотрена концепция эффективного использования белорусских бурых углей путем получения ВУТ с его последующим сжиганием в топке кипящего слоя. Запасы бурого угля в Беларуси позволяют организовывать приготовление и использование ВУТ в местах его добычи. При этом можно избежать затрат на специальные меры по повышению стабильности ВУТ и его транспортировку. Получаемое энергетическое топливо дает возможность существенно улучшить теплотехнические и экологические показатели процесса его сжигания по сравнению с пылеугольным топливом [13].

Следует отметить, что технология производства ВУТ не предполагает использования термических и химических методов обработки углей и воды. Это делает его конкурентоспособным на рынке энергоносителей. При непосредственном использовании ВУТ в топках кипящего слоя не требуется специальной подготовки топлива перед сжиганием, наблюдается повышение устойчивости и стабильности горения топлива, снижение вредных выбросов в окружающую среду.

Литература

- [1] Десягин Г. Н., Петраков А. П., Головин Г. С., Горлов Е. Г. // Рос. хим. журн. 1997. № 6. С. 72.
- [2] Долинский А. А., Халатов А. А. // Пром. теплотехника. 2007. Т. 29, № 5. С. 70.
- [3] Мурко В. И. // Энергосбережение (Украина). 2003. № 10. С. 17.
- [4] Мингалеева Г. Р., Нигматуллин Р. М., Шамсутдинов Э. В. // Тр. Академэнерго. 2009. № 1. С. 83.
- [5] Савицкий Д. П., Егурнов А. И., Макаров А. С., Завгородний В. А. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2009. № 1. С. 13.
- [6] Бородуля В. А., Виноградов Л. М. Сжигание твердого топлива в псевдоожиженном слое. Минск: Наука и техника, 1980. 192 с.
- [7] Листратов И. В., Ашуруп Ф. М., Живлюк Н. Ю. и др. // Пром. энергетика. 2005. № 1. С. 22.
- [8] Лиштван И. И. // Энергоэффективность. 2011. № 5. С. 9.
- [9] Халатов А. А., Хлебников О. Е., Шихабутинова О. В. // Сб. тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Энергоэффективность». Киев, 2010. С. 113.
- [10] Берг Б. В., Богатова Т. Ф. // ИФЖ. 1996. Т. 69, № 6. С. 993.
- [11] Горячкин А. В. // Наукові праці. Техногенна безпека. Т. 31, вип. 18. С. 27.
- [12] Бородуля В. А., Виноградов Л. М., Дикаленко В. И., Дроздов В. Н. // Сиб. физ.-техн. журн. 1991. Вып. 5. С. 37.
- [13] Бородуля В. А., Виноградов Л. М. // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии. Гродно, 2010. Ч. I. С. 69.

СИНТЕЗ НОВЫХ СУЛЬФИДНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Т. П. Любина¹⁾, Е. А. Козлова^{1,2,3)}, В. Н. Пармон^{1,2)}

¹⁾Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5

²⁾Новосибирский государственный университет,
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³⁾Новосибирский государственный университет,
Научно-образовательный центр энергоэффективного катализа,
Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2,
e-mail: kozlova@catalysis.ru

Реферат: предложен новый метод синтеза композитных полупроводниковых фотокатализаторов состава $Pt/Cd_{1-x}Zn_xS/ZnO/Zn(OH)_2$. Катализаторы охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Показано, что композитные фотокатализаторы проявляют высокую активность в реакции фотокаталитического выделения водорода из водных растворов глицерина под действием света.

Ключевые слова: фотокатализ, выделение водорода, композитные фотокатализаторы.

Стремительное сокращение запасов нефти требует широкого освоения альтернативных источников энергии. В настоящее время внимание приковано к использованию в качестве топлива водорода. Основными возобновляемыми источниками получения водорода являются вода и солнечная энергия. Еще в 1980-е годы в работах К. И. Замараева, В. Н. Пармона [1] и Е. Н. Савинова [2–3] было показано, что фотокаталитическое разложение воды на водород и кислород является одним из наиболее перспективных методов конверсии и запасаания солнечной энергии. Однако рекомбинация кислорода и водорода, выделяющихся в процессе разложения воды, делает квантовый выход данной реакции довольно низким. Для того чтобы увеличить эффективность фотокаталитического выделения водорода, многие исследователи в данной области предлагают использовать органические и неорганические доноры [1–9], которые окисляются, взаимодействуя с выделившимся кислородом.

Сульфид кадмия – это первый фотокатализатор, который стал использоваться для получения водорода под видимым светом в водных растворах с использованием сульфид-ионов в качестве донора электронов [2–6]. Сульфид кадмия имеет запрещенную зону 2.4 eV и положения валентных зон и зон проводимости, пригодные для фотокаталитического разложения воды под видимым светом [8]. Однако сульфид-ион в CdS легко окисляется в сульфат фотогенерированными дырками, что сопровождается выходом в раствор ионов Cd^{2+} . Использование сульфидов в качестве доноров электронов уменьшает фото-

коррозию катализатора [4–6]. Один из путей увеличения фотокаталитической активности сульфида кадмия – создание композитных материалов на основе CdS и более широкозонных проводников, например ZnS [8]. Существует ряд работ по фотокаталитическому получению водорода под видимым светом на сульфидных катализаторах CdS/ZnS [8, 9]. Однако в данных системах эффективное получение водорода под видимым светом с длиной волны более 400 нм было достигнуто лишь с использованием в качестве донора электронов систем $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ или $\text{Na}_2\text{S}/\text{K}_2\text{SO}_3$ [8, 9].

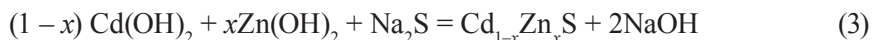
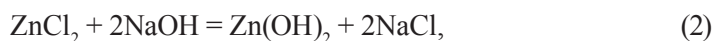
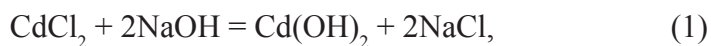
В последние годы существует тенденция к переходу от использования в качестве доноров электронов неорганических сульфидов к органическим веществам, таким, как, например, глицерин [10]. Использование в качестве доноров электронов органических веществ более выгодно с практической точки зрения: большинство загрязнителей воды – органические вещества, таким образом можно достигнуть одновременной очистки воды и выделения водорода [11]. Кроме того, многие органические вещества являются элементами биомассы (одноатомные и многоатомные спирты, глюкоза), следовательно, дешевы и легко доступны.

Однако фотокаталитическое выделение водорода из водных растворов органических веществ под видимым светом описано лишь в нескольких статьях [10, 12, 13]. Считается, что часто используемые сульфидные фотокатализаторы CdS, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ малоактивны в реакциях выделения водорода при использовании органических веществ в качестве доноров из-за фотокоррозии [10]. Было показано, что для эффективного выделения водорода необходимо синтезировать многофазные полупроводниковые катализаторы: ZnS/ZnO [10], $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ [12], $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{SiO}_2$ [13].

В данной работе предлагается осуществить новые подходы к синтезу многофазных полупроводниковых катализаторов на основе сульфидов кадмия и цинка и найти связь между физико-химическими свойствами катализаторов и их активностью под действием видимого излучения. В качестве органического субстрата предлагается использовать глицерин, который является побочным продуктом переработки растительных масел в биодизель. Производство биодизеля во всем мире растет из года в год, соответственно, растет производство глицерина и падает цена последнего [10]. Таким образом, утилизация глицерина, совмещенная с выделением водорода, представляет большой интерес.

Экспериментальная часть

В нашей лаборатории был предложен новый подход к синтезу полупроводниковых фотокатализаторов на основе сульфидов кадмия и цинка [14]. Ранее данный метод был опробован для синтеза однофазных сульфидных фотокатализаторов состава $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$.



Согласно схеме, на стадиях (1) и (2) получается смесь гидроксидов кадмия и цинка. Затем, при добавлении на стадии (3) эквимолярного количества или избытка сульфида кадмия образуется твердый раствор сульфидов кадмия и цинка состава $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$. Если же добавить недостаток сульфида натрия, то образуются соединения типа $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnO}/\text{CdO}/\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Cd}(\text{OH})_2$. В зависимости от значения x некоторые фазы могут отсутствовать: известно, что произведение растворимости сульфида кадмия составляет $1.6 \cdot 10^{-28}$, а сульфида цинка $2.5 \cdot 10^{-22}$, таким образом, при добавлении недостатка сульфида натрия в первую очередь реагирует гидроксид кадмия, а затем – гидроксид цинка. Соответственно, если $x > 0.5$ и добавляется сульфид натрия в количестве $> 50\%$ от эквимолярного, то фазы оксида и гидроксида кадмия будут отсутствовать.

Были синтезированы образцы с $x = 0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7$ и 0.9 и недостатком (50%) сульфида натрия и образцы с $x = 0.7$ и 0.9 с эквимолярным количеством сульфида натрия. Свойства образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Фазовый состав фотокатализаторов и их активность в реакции выделения водорода под видимым светом

| № | Мольное отношение Cd: Zn | Фазовый состав | Область когерентного рассеяния (ОКР), нм | Начальная скорость w_0 (H_2), мкмоль/мин | Квантовая эффективность φ , % |
|---|--------------------------|---|--|---|---------------------------------------|
| 1 | Только Cd | $\text{Cd}(\text{OH})_2$ | 20 | 0.038 | 0.98 |
| 2 | 9:1 | $(\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y)(\text{OH})_2$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ | 20 < 2 | 0.09 | 2.32 |
| 3 | 7:3 | $(\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y)(\text{OH})_2$, $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ | 20 < 2 | 0.11 | 2.83 |
| 4 | 1:1 | $(\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y)(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ZnS | 40 40 < 2 | 0.138 | 3.56 |
| 5 | 3:7 | $(\text{Zn}_{1-y}\text{Cd}_y)(\text{OH})_2$, $\text{Cd}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ | 100 < 2 | 0.29 | 7.48 |
| 6 | 1:9 | $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ | >100 < 2 | 0.31 | 8.00 |
| 7 | 3:7* | $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ | < 2 | 0.290 | 7.49 |
| 8 | 1:9* | $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$ | < 2 | 0.160 | 4.13 |

* Катализаторы приготовлены с эквимолярным количеством сульфида натрия.

Примечание. Условия реакции: $t = 20$ °C; C_0 (Na_2S) = 0.1M; C_0 (Na_2SO_3) = 0.02M; $C_{\text{кат}} = 0.77$ г/л; pH 8.3; V (суспензии) = 65 мл.

Рентгенограммы, записанные для образцов сульфидов кадмия и цинка, приготовленных с недостатком сульфида кадмия, имеют очень сложный вид (рис. 1). Фазовый состав композитных образцов, приготовленных с недо-

статком сульфида натрия, представлен в табл. 1. Было показано, что синтез с добавлением недостатка сульфида натрия (50%) приводит к образованию катализаторов состава $Cd_{1-x}Zn_xS/Cd(OH)_2/Zn(OH)_2$ с примесями оксидов цинка и кадмия, а при добавлении эквимольного количества сульфида натрия – к образованию чистых твердых растворов $Cd_{1-x}Zn_xS$. Особенностью строения данных композитов является то, что твердые растворы CdS/ZnS нанесены на более крупные частицы оксидов и гидроксидов.

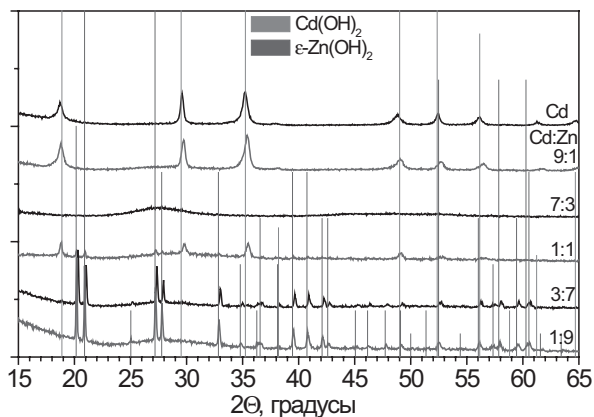


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов $Cd_{1-x}Zn_xS$, приготовленных с недостатком сульфида натрия

Предварительные испытания активности фотокатализаторов проходили с использованием тестовой системы Na_2S/Na_2SO_3 . Фотокаталитическое выделение водорода проводилось на установке, описанной ранее [11]. Водную суспензию, содержащую катализатор и раствор $0.1M Na_2S/0.02M Na_2SO_3$, находящуюся в герметичном термостатируемом реакторе, облучали с помощью лампы ДРШ-1000 при непрерывном перемешивании. Использовали светофильтр ЖС-11, который отсекает свет с длиной волны до 420 нм. Для изменения pH добавляли 1M гидроксид натрия. Содержание катализатора составляло 0.66 г/л. Реактор предварительно продували аргоном в течение 20 мин до полного удаления кислорода, регистрируемого хроматографически на газовом хроматографе. Содержание выделяющегося водорода определяли на газовом хроматографе ЛХМ-8-МД. Мощность излучения в диапазоне 420–600 нм составляла $0.008 W/cm^2$. В данном диапазоне волн спектр испускания ртутной лампы ДРШ-1000 имеет 3 пика: 440, 555 и 585 нм с относительными интенсивностями 39, 38 и 23% соответственно. Количество фотонов, испускаемых в единицу времени, рассчитывалось по формуле:

$$E_{\text{общ}} \cdot S = N_{\text{фом}} \sum_i E_i \cdot \varphi_i, \quad (4)$$

где S – площадь светового пятна, равная 3.8 см^2 ; $E_{\text{общ}}$ – общая энергия фотонов в исследованном диапазоне длин волн в единицу времени, равная $8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/с см}^2$;

E_i – энергия i -того пика; φ_i – относительная интенсивность i -того пика; $N_{\text{фот}}$ – число фотонов. Оказалось, что $N_{\text{фот}} = 7.79 \cdot 10^{16}$ фотонов/с или $1.29 \cdot 10^{-7}$ Эйнштейн/с. Квантовая эффективность рассчитывалась по формуле

$$\varphi = (100\% \cdot 2 \cdot w_0(\text{H}_2))/N_{\text{фот}}, \quad (5)$$

где φ – квантовая эффективность; $w_0(\text{H}_2)$ – начальная скорость фотокаталитического выделения водорода; $N_{\text{фот}}$ – поток падающих фотонов. Коэффициент 2 используется потому, что для образования молекулы водорода необходимо 2 электрона, соответственно, требуется, чтобы произошло взаимодействие 2 фотонов с катализатором [14].

На рис. 2 представлены начальные скорости фотокаталитического выделения водорода H_2 для синтезированных образцов на основе сульфидов кадмия и цинка с различной мольной долей компонентов и с недостатком сульфида натрия.

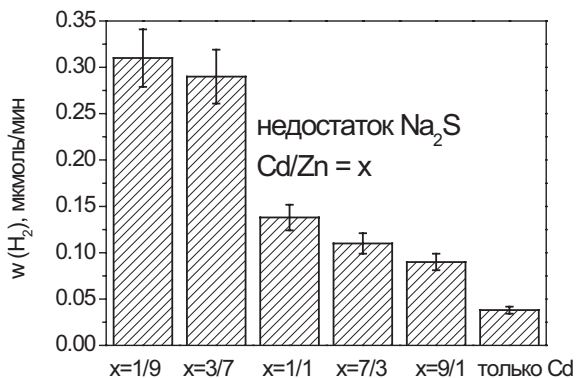
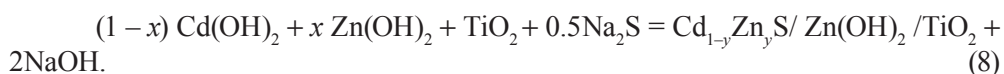
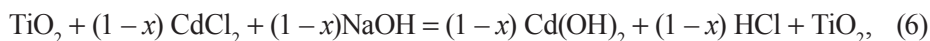


Рис. 2. Начальные скорости фотокаталитического выделения водорода $w_0(\text{H}_2)$ из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ с использованием катализаторов № 1–6; условия реакции: $t = 20$ °C; $C_0(\text{Na}_2\text{S}) = 0.1\text{M}$; $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.02\text{M}$; $C_{\text{кат}} = 0.77$ г/л; pH 12.5; V (суспензии) = 65 мл

Видна тенденция к увеличению активности в реакции фотокаталитического выделения водорода под видимым светом с увеличением отношения цинка к кадмию; наибольшую активность показал образец состава $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2$, приготовленный с соотношением $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 9:1. Данное соотношение было выбрано как наилучшее для дальнейших экспериментов с фотокаталитическим выделением водорода из водных растворов глицерина.

Для дальнейших исследований фотокаталитического выделения водорода из водных растворов глицерина были выбраны следующие образцы: $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ (образец 6); чистые твердые растворы $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$ и $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$, как показавшие ранее [14] самую высокую активность в реакции фотокаталитического выделения водорода в тестовой системе $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$. Также были приготовлены многокомпонентные образцы $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}/\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ марки Degussa P25 с различным массовым соотношением $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}/$

Zn(OH)₂ к диоксиду титана. Данные образцы были получены соосаждением CdCl₂ и ZnCl₂ с недостатком сульфида кадмия через стадию образования гидроксида в присутствии TiO₂. Идет нанесение сульфидов кадмия и цинка и их гидроксидов на диоксид титана. Процесс при больших значениях *x* выглядит следующим образом:



В табл. 2 представлены аббревиатуры синтезированных катализаторов, которые будут использоваться в дальнейшем.

Таблица 2. Аббревиатуры используемых катализаторов

| № | Состав | Аббревиатура |
|---|---|----------------|
| 1 | Cd _{0.1} Zn _{0.9} S | Cd0.1Zn0.9 |
| 2 | Cd _{0.3} Zn _{0.7} S | Cd0.3Zn0.7 |
| 3 | Cd _{0.2} Zn _{0.8} S/Zn(OH) ₂ | Cd0.2Zn0.8 |
| 4 | Cd _{0.2} Zn _{0.8} S/Zn(OH) ₂ /TiO ₂ P25 (мас.%. Cd _{0.8} Zn _{0.2} S/Zn(OH) ₂ = 83) | Cd0.2Zn0.8Ti83 |
| 5 | Cd _{0.2} Zn _{0.8} S/Zn(OH) ₂ /TiO ₂ P25 (мас.%. Cd _{0.8} Zn _{0.2} S/Zn(OH) ₂ = 67) | Cd0.2Zn0.8Ti67 |
| 6 | Cd _{0.2} Zn _{0.8} S/Zn(OH) ₂ /TiO ₂ P25 (мас.%. Cd _{0.8} Zn _{0.2} S/Zn(OH) ₂ = 50) | Cd0.2Zn0.8Ti50 |
| 7 | Cd _{0.2} Zn _{0.8} S/Zn(OH) ₂ /TiO ₂ P25 (мас.%. Cd _{0.8} Zn _{0.2} S/Zn(OH) ₂ = 50) | Cd0.2Zn0.8Ti33 |

На рис. 3 представлены рентгенограммы образцов Cd0.1Zn0.9 и Cd0.2Zn0.8, полученных по схеме:

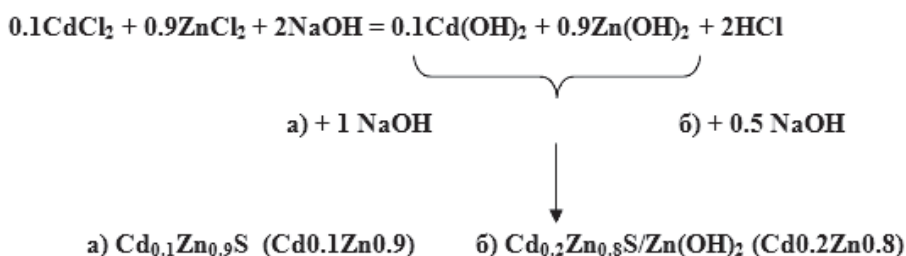


Схема 1. Особенности получения образцов на основе сульфидов кадмия и цинка

Из рис. 3 видно, что в образце Cd0.2Zn0.8 присутствуют примеси гидроксида цинка, кроме того, состав твердого раствора сульфидов кадмия и цинка не соответствует формуле Cd_{0.1}Zn_{0.9}S, заметно смещение первого широкого пика в сторону меньших значений 2Θ, что говорит о большей близости наночастиц твердого раствора к составу Cd_{0.2}Zn_{0.8}S.

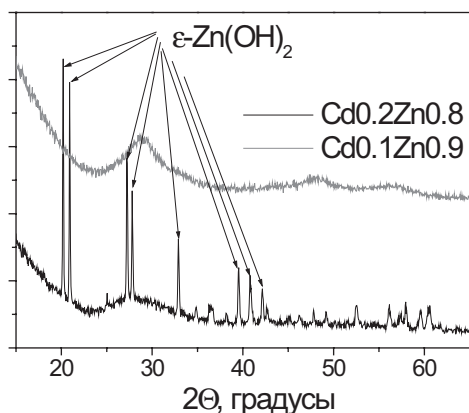


Рис. 3. Образцы РФА фотокатализаторов Cd_{0.1}Zn_{0.9} и Cd_{0.2}Zn_{0.8}

Для увеличения активности образцов на них была нанесена платина методами мягкого химического восстановления (МХВ) и фотонанесения (ФН). Основным различием методов является то, что при использовании МХВ образуются частицы платины с зарядом 0, в то время как при ФН в образцах присутствуют зарядовые состояния Pt⁰ и Pt²⁺ [15].

Фотокаталитическое выделение водорода происходило аналогично выделению водорода из водных растворов Na₂S/Na₂SO₃. Содержание катализатора составляло 0.66 г/л, концентрация глицерина – 0.1М, pH 13.0. На рис. 4 представлена типичная кинетика фотокаталитического выделения водорода из водных растворов глицерина.

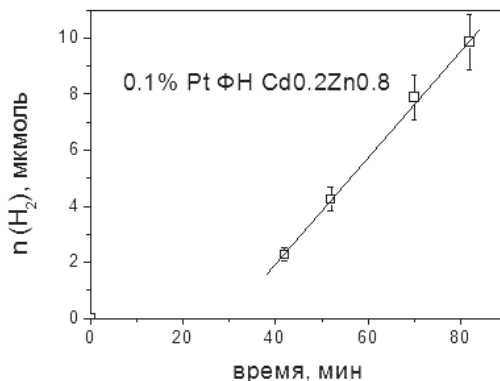


Рис. 4. Кинетика выделения водорода из водного раствора глицерина; катализатор 0.1%Pt ФН Cd_{0.2}Zn_{0.8}

Видно, что выделение водорода в газовую фазу начинается примерно после 40 мин реакции. Это можно объяснить высокой вязкостью раствора глицерина и, соответственно, затрудненной диффузией выделившегося водорода в газовую фазу. Начальная скорость измерялась по линейному участку графика, как показано на рис. 4.

В табл. 3 представлены скорости фотокаталитического выделения водорода из водных растворов глицерина под видимым светом из синтезированных образцов.

Согласно результатам экспериментов, можно сделать некоторые выводы. Видно, что наивысшую активность среди образцов на основе $Cd_{1-x}Zn_xS$ показал 0.1%Pt ФН Cd0.2Zn0.8. Активность данного образца превосходит активность образца 0.1%Pt ФН Cd0.1Zn0.9, синтезированного аналогичным методом, но с 3-кратным недостатком сульфида натрия. Это говорит о том, что для выделения водорода из глицерина более подходят многофазные образцы, содержащие не только $Cd_{1-x}Zn_xS$, но и гидроксид цинка. Высокая скорость на композитных фотокатализаторах может объясняться наличием гетеропереходов между сульфидной и оксидной частями фотокатализатора [10]. Гетеропереходы способствуют разделению зарядов, что приводит к уменьшению рекомбинации электронно-дырочных пар и увеличению скорости целевого процесса. Ранее было показано, что образцы Pt/CdS/CdO/Cd(OH)₂ намного более активны в реакции фотокаталитического выделения водорода из водных растворов этанола, чем образцы Pt/CdS. Авторы [16] объясняли это тем, что гидроксиды и оксиды стабилизируют фотокорродирующий CdS.

Таблица 3. Состав фотокатализаторов и их активность в реакции выделения водорода из водных растворов глицерина под видимым светом

| № | Образец | Метод нанесения Pt | мас.% Pt | w_0 (H ₂), мкмоль/мин | ϕ , % |
|----|----------------|--------------------|----------|-------------------------------------|------------|
| 1 | Cd0.3Zn0.7 | МХВ | 0.1 | 0.14 | 3.61 |
| 2 | | | 0.5 | 0.135 | 3.48 |
| 3 | | | 1.0 | 0.064 | 1.65 |
| 4 | | ФН | 0.1 | 0.016 | 0.41 |
| 5 | | | 0.5 | 0.06 | 1.55 |
| 6 | | | 1.0 | 0.105 | 2.71 |
| 7 | Cd0.2Zn0.8 | МХВ | 0.1 | 0.06 | 1.55 |
| 8 | | | 0.5 | 0.15 | 3.87 |
| 9 | | | 1.0 | 0.1 | 2.58 |
| 10 | | ФН | 0.05 | 0.06 | 1.55 |
| 11 | | | 0.1 | 0.2 | 5.16 |
| 12 | | | 0.5 | 0.15 | 3.87 |
| 13 | 1.0 | 0.03 | 0.77 | | |
| 14 | Cd0.1Zn0.9 | ФН | 0.1 | 0.068 | 1.75 |
| 15 | Cd0.2Zn0.8Ti83 | ФН | 0.1 | 0.02 | 0.52 |
| 16 | Cd0.2Zn0.8Ti67 | ФН | 0.1 | 0.046 | 1.19 |
| 17 | Cd0.2Zn0.8Ti50 | ФН | 0.1 | 0.063 | 1.63 |
| 18 | Cd0.2Zn0.8Ti33 | ФН | 0.1 | 0.063 | 1.63 |

Примечание. Условия реакции: $t = 20$ °C; C_0 (глицерина) = 0.1M; $C_{кат} = 0.66$ г/л; V (суспензии) = 65 мл; C_0 (NaOH) = 0.1M.

Видно, что нанесение смеси $Cd_{1-x}Zn_xS$ и диоксида титана приводит к уменьшению активности фотокатализатора, т. е. использовать композитные материалы CdS/ZnS/Zn(OH)₂/TiO₂ невыгодно. Для образца Cd0.2Zn0.8 более предпочтителен метод ФН платины, а для образца Cd0.3Zn0.7 – МХВ.

Далее было проведено сравнение активности катализаторов на основе твердых растворов сульфидов кадмия и цинка с другими классами синтезированных катализаторов: катализаторов на основе титаната стронция и на основе многокомпонентных твердых растворов переходных металлов. Катализаторы на основе многокомпонентных твердых растворов сульфидов $(\text{CuIn})_{0.1}\text{Cd}_{1.8}\text{S}_2$, $(\text{CuAg})_{0.1}\text{In}_{0.2}\text{Zn}_{1.6}\text{S}_2$ и $(\text{CuIn})_{0.1}\text{Zn}_{1.8}\text{S}_2$ и $\text{CuS}/\text{Zn}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{S}/\text{TiO}_2$ не показали активности в реакции фотокаталитического выделения водорода из глицерина под видимым светом ни в чистом состоянии, ни после нанесения платины методами МХВ и ФН.

Была проверена активность катализатора $1\%\text{Pt}/1\%\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$, синтезированного согласно методике [17], с платиной, нанесенной методами МХВ и ФН, в фотокаталитическом выделении водорода из водных растворов глицерина (рис. 5).

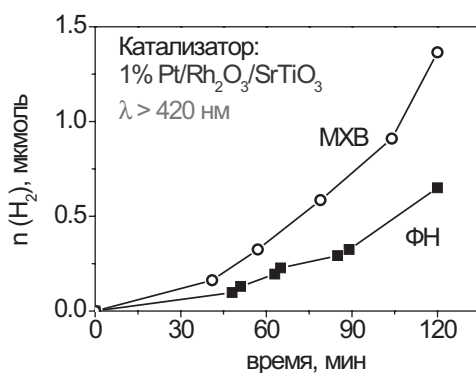


Рис. 5. Кинетика фотокаталитического выделения водорода из водных растворов глицерина под видимым светом. Условия реакции: $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$; C_0 (глицерина) = 0.1М; $C_{\text{кат}} = 0.77\text{ г/л}$; V (суспензии) = 65 мл

В случае фотонанесения Pt скорость составила 0.03 мкмоль/мин, а в случае фотонанесения мягкого химического восстановления – 0.1 мкмоль/мин, таким образом, скорость ниже, чем на образце 0.1% Pt ФН Cd_{0.2}Zn_{0.8}, примерно в 7 раз (в случае использования метода фотонанесения платины). Более того, способ приготовления образцов на основе титаната стронция довольно сложный, и к тому же используемый Rh_2O_3 является оксидом дорогостоящего благородного металла.

Таким образом, был предложен новый метод синтеза композитных полупроводниковых фотокатализаторов состава $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ и $\text{Pt}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}/\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$. Катализаторы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов, активность была исследована в реакции фотокаталитического выделения водорода из водных растворов глицерина под действием видимого излучения. Было показано, что композитные фотокатализаторы проявляют высокую активность в целевой реакции, при этом активность композитных катализаторов выше, чем платинированных твердых растворов сульфидов кадмия и цинка, благодаря наличию гетеропереходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ СП-85.2012.1, гранта РФФИ 12-03-31104 и партнерского интеграционного проекта № 35 (СО РАН, УрО РАН и ДВО РАН). Работа выполнена в рамках совместного Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа Новосибирского государственного университета и Института катализа им. Г. К. Борескова.

Литература

- [1] Zamaraev K. I., Parmon V. N. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1980. Vol. 22. P. 261.
- [2] Савинов Е. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1982.
- [3] Савинов Е. Н. Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 1993.
- [4] Груздков Ю. А., Савинов Е. Н., Пармон В. Н. // Хим. выс. энерг. 1986. Т. 20. С. 445.
- [5] Груздков Ю. А., Савинов Е. Н., Пармон В. Н. // Кинет. катал. 1986. Т. 27. С. 133.
- [6] Груздков Ю. А., Савинов Е. Н., Пармон В. Н. // Хим. физика. 1988. Т. 7. С. 44.
- [7] Li Y. X., Lu G. X., Li S. B. // Appl. Catal. A. 2001. Vol. 214. P. 179.
- [8] Zhu J., Zäch M. // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2009. Vol. 14. P. 260.
- [9] Chen J., Lin Sh., Yan G. et al. // Catal. Commun. 2008. Vol. 9. P. 65.
- [10] Huan Xin Sang, Xi Tao Wang, Can Can Fan, Fen Wang // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37. P. 1348.
- [11] Kozlova E. A., Vorontsov A. V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 7337.
- [12] Li Zh., Liu J., Wang D. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37. P. 6431.
- [13] Fan C., Wang X., Sang H., Wang F. // Int. J. Photoenergy. 2012. Article ID 492746.
- [14] Любина Т. П., Козлова Е. А. // Кинет. катал. 2012. Т. 53, вып. 2. С. 188.
- [15] Kozlova E. A., Lyubina T. P., Nasalevich M. A. et al. // Catal. Commun. 2011. Vol. 12, N 7. P. 597.
- [16] Zhensheng J., Qinglin L., Liangbo F. et al. // J. Molec. Catal. A 1989. Vol. 50. P. 315.
- [17] Konta R., Ishii T., Kato H., Kudo A. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 8992.

КОНВЕРСИЯ БИОЭТАНОЛА В ДИВИНИЛ И КОМПОНЕНТЫ МОТОРНОГО ТОПЛИВА

В. Ф. Третьяков¹⁾, К. В. Третьяков²⁾, Р. М. Талышинский¹⁾, А. М. Илолов¹⁾,
Н. А. Французова²⁾, Г. О. Эзинкво²⁾

¹⁾ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 29

²⁾ Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М. В. Ломоносова,
Россия, 119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86,
e-mail: ilolov@ips.ac.ru

Реферат: исследованы кинетические закономерности превращения этанола в дивинил на типовом катализаторе $K_2O-ZnO/\gamma-Al_2O_3$. Предложена научно обоснованная кинетическая модель реакции, включающая стадийную схему и стехиометрический базис итоговых маршрутов. Проанализированы медленные стадии реакции. Показана возможность инициирования процесса. Для реализации эффективного действия инициатора (H_2O_2) необходимы высокие линейные скорости потока этанола и достаточная концентрация гидроксильных радикалов, что обеспечивается объемной скоростью 3 ч^{-1} и чистотой исходного этанола не менее 96%. Показана принципиальная возможность использования двухслойного катализатора на основе $K_2O-ZnO/\gamma-Al_2O_3$ и HZSM-5 для одновременного получения дивинила и компонентов моторного топлива.

Ключевые слова: дивинил, этанол, инициатор, катализатор, кинетическая модель, моторное топливо.

В настоящее время в качестве одного из возможных главных заменителей нефти рассматривается биоэтанол, полученный переработкой биомассы. Идея получения дивинила из биоэтанола на алюмооксидной системе принадлежит В. Н. Ипатьеву [1]. С. В. Лебедевым в 1932 г. [2] был предложен промышленный процесс получения дивинила из этанола с использованием катализатора $ZnO/\alpha-Al_2O_3$, полученного на базе глинозема. По мере увеличения добычи нефти в России и странах, входящих в состав СССР, бутан-бутиленовая фракция становилась основным источником дивинила, получаемого путем пиролиза. Несмотря на это, установки на базе спирта долгое время продолжали работать.

Возросший в последнее время интерес к альтернативным источникам топлива побудил исследователей вернуться к промышленному процессу Лебедева, замороженному в середине 80-х годов XX в.

Интенсификация действующего производства дивинила из биоэтанола является актуальнейшей задачей промышленности и предметом фундаментальных исследований в науке.

Тенденции снижения ресурсов нефти в начале XXI в. позволяют предположить возрастание роли этанола и ряда других низших спиртов как источников альтернативного топлива и мономеров синтетического каучука. Теоретически-

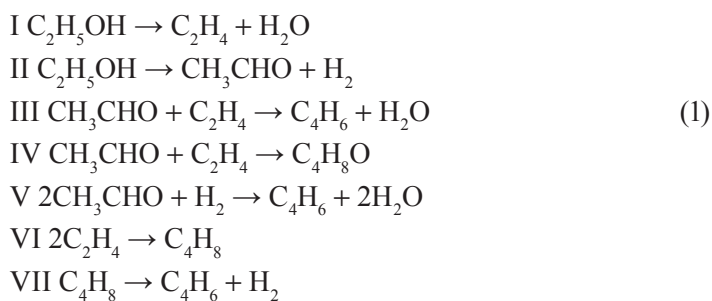
ми предпосылками для развития процесса Лебедева являются, с одной стороны, развитие критических технологий, а с другой – новые подходы к интенсификации процессов гетерогенного катализа. Интенсификация процессов может быть осуществлена путем модифицирования или создания нового катализатора, а также с применением различного рода индукторов или инициаторов процесса. Модифицирование катализатора прежде всего может быть произведено изменением формы носителя. Переход от α -формы к γ -форме оксида алюминия позволяет прогнозировать увеличение производительности катализатора из-за повышения его удельной поверхности. Повышение степени дисперсности активной массы дает возможность получать более высокую удельную активность катализатора и специфическую текстуру системы. А введение в систему инициаторов, в зависимости от их природы, позволяет модифицировать поверхность катализатора, блокировать образование кокса в ходе реакции и индуцировать с помощью химического сопряжения целевой маршрут процесса.

Классическое представление о механизме целевого превращения этанола в дивинил было дано в работах Горина [3].

Приведенные в литературе механизмы отражают только целевое превращение в процессе получения дивинила. Но для управления процессом в целом необходимо на основе итогового стехиометрического базиса итоговых маршрутов разработать кинетическую модель, отражающую в достаточно широком интервале варьирования параметров образование как целевого, так и всех побочных продуктов реакции.

Моделирование кинетики необходимо не только для идентификации наглядного стадийного механизма, но и для оптимизации реакторного дизайна, поскольку в стационарном слое катализатора имеет место определенный профиль температуры. Этот профиль необходимо учитывать при последующем математическом моделировании и выборе реактора оптимальной конструкции.

Базис итоговых стехиометрических маршрутов определяется следующей схемой реакций (1):



Для представления о механизме реакции базис стехиометрических маршрутов представлен в виде стадийной схемы в табл. 1.

Выход дивинила с поверхности катализатора осуществляется с центров нормального (Z) и восстановленного (ZH) типов на 6-й и 16-й стадиях (табл. 1).

Таблица 1. Стадийная схема процесса превращения биоэтанола на $ZnO/\gamma Al_2O_3$ катализаторе

| Стадии | | Стехиометрические числа стадий по маршрутам | | | | | | |
|--------|--|---|----|-----|----|----|----|-----|
| | | I | II | III | IV | V | VI | VII |
| 1* | $C_2H_5OH + Z \rightarrow C_2H_4Z + H_2O$ | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | $C_2H_4Z \leftrightarrow C_2H_4 + Z$ | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | -1 | 0 |
| 3* | $C_2H_5OH + ZH \leftrightarrow CH_3CHOZH + H_2$ | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | $CH_3CHOZH \leftrightarrow CH_3CHO + ZH$ | 0 | 1 | -1 | 0 | -1 | 0 | 0 |
| 5* | $CH_3CHOZH + C_2H_4 \rightarrow C_4H_6ZH + H_2O$ | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | $C_4H_6ZH \leftrightarrow C_4H_6 + ZH$ | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 7 | $C_2H_4 + ZO \rightarrow C_2H_4ZO$ | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 8* | $CH_3CHO + C_2H_4ZO \rightarrow C_4H_8OZO$ | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | $C_4H_8OZO \leftrightarrow C_4H_8O + ZO$ | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | $CH_3CHOZH + CH_3CHO \rightarrow CH_3CHONCH_2CHOZH$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 11 | $CH_3CHONCH_2CHOZH \rightarrow CH_3CH=CHCHOZH + H_2O$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 12* | $CH_3CH=CHCHOZH + H_2 \leftrightarrow C_4H_6ZH + H_2O$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 13* | $C_2H_4Z + C_2H_4 \rightarrow C_4H_8Z$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 14 | $C_4H_8Z \leftrightarrow C_4H_8 + Z$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | -1 |
| 15* | $C_4H_8Z \leftrightarrow C_4H_6Z + H_2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 16 | $C_4H_6Z \leftrightarrow C_4H_6 + Z$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |

* Медленные стадии.

В предложенной схеме имеют место три характерных типа центров, классифицированных по степени восстановленности водородом и реакционной средой – Z, ZH и ZO. Два из них (Z и ZH), ответственные за целевое превращение биоэтанола, включают в свой состав оксид алюминия и оксид цинка, а на третьем, окисленном центре ZO происходит образование побочных продуктов – альдегидов и эфиров.

В соответствии с принятым стехиометрическим базисом итоговых кинетических маршрутов наблюдаемые скорости по ключевым веществам выражены через скорости по маршрутам r_i в системе уравнений (2):

$$\begin{aligned}
 w &= -r_1 - r_2 && \text{биоэтанол} \\
 w_1 &= r_3 + r_4 + r_5 && \text{дивинил} \\
 w_2 &= r_6 - r_7 && \text{бутилены} \\
 w_3 &= r_1 - r_3 - r_4 - 2r_6 && \text{этилен} \\
 w_4 &= r_2 - r_3 - r_4 - 2r_5 && \text{ацетальдегид} \\
 w_5 &= r_4 && \text{бутаналь}
 \end{aligned} \tag{2}$$

Медленными (определяющими) стадиями (табл. 1) являются 1, 3, 5, 8, 12, 13, 15, поскольку в них происходит разрыв C–H-связи.

Альдоль и кротилловый спирт рассматриваются как боденштейновские продукты в виде интермедиатов, поскольку скорость их накопления в системе близка к нулю.

В конечном виде решение задачи поиска констант проводилось по системе уравнений (3):

$$\begin{aligned}
 r_1 &= \frac{k_1 X}{1 + b_1 X_4}; & r_6 &= \frac{k_{13} X_3^2}{1 + b_1 X_4}; & r_7 &= \frac{k_{15} X_2}{1 + b_1 X_4}; & \text{для центра Z} & & b_1 &= 500 \\
 r_2 &= \frac{k_3 X}{1 + b_2 \frac{X_4}{X_5}}; & r_3 &= \frac{k_5 X_3}{1 + b_2 \frac{X_4}{X_5}}; & r_5 &= \frac{k_{12} X_4}{1 + b_2 \frac{X_4}{X_5}}; & \text{для центра ZH} & & b_2 &= 100 \\
 r_4 &= \frac{k_8}{1 + b_3 X_4}; & & & & & \text{для центра ZO} & & b_3 &= 550
 \end{aligned} \quad (3)$$

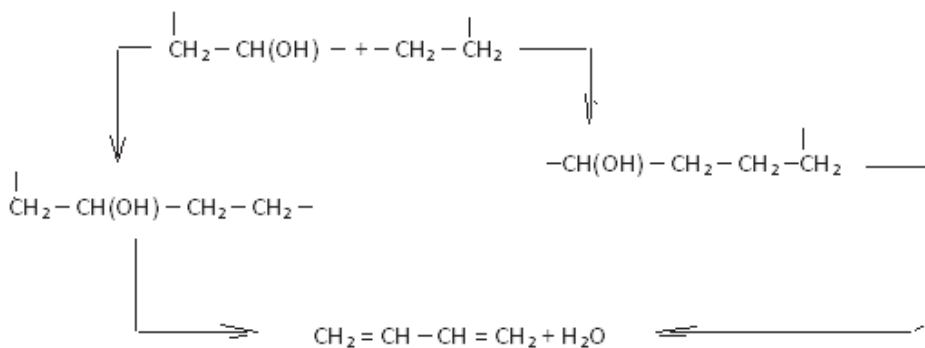
Система кинетических уравнений (3) в совокупности с условиями, выраженной системой уравнений (2), достаточно надежно описывает полученные закономерности массива экспериментальных данных. Критерием точности кинетического описания системы является функция оптимизации

$$F = \frac{\sqrt{\sum_1^n \frac{(w_p - w_s)^2}{w_p w_s}}}{n} \rightarrow 0, \quad (4)$$

где w_p – расчетные, а w_s – наблюдаемые значения скоростей реакций образования и расходования веществ по всем опытам и выбранным ключевым веществам (биоэтанол, дивинил, бутилены, этилен, ацетальдегид).

Предложенная кинетическая модель адекватно описывает экспериментальные данные, полученные в температурном интервале 390–410 °С при объемной скорости по жидкому сырью 2.5–3.5 ч⁻¹.

Участие в механизме образования дивинила и фрагментов на основе этилена и кротилового спирта отмечалось еще Лебедевым [4]. Именно он впервые отметил высокую вероятность сопряженного механизма, включающего классический путь через ацетальдегид с учетом второй медленной стадии формирования этилена. Лебедев предположил, что существуют некоторые стадии, где это сопряжение проявляется:



Наши экспериментальные данные свидетельствуют, что на цинк-алюминиевой оксидной системе без инициатора имеет место механизм, предложенный Лебедевым. Вклад механизма Лебедева в общую скорость образования дивинила оценен нами кинетическим методом. По относительному вкладу третьего маршрута в образование дивинила (табл. 2) взаимодействие фрагментов разрыхленной молекулы этилена с ацетальдегидом протекает с заметной скоростью, причем сильнее проявляется при участии пероксида водорода, что можно оценить уравнением селективности

$$S_1 = \frac{2(r_3 + r_5 + r_7)}{r_1 + r_2} \cdot 100, \% \quad (5)$$

где r_3, r_5, r_7 – скорости образования дивинила по третьему, пятому и седьмому маршрутам; r_1, r_2 – скорости превращения биоэтанола в этилен и ацетальдегид.

Расчитанные константы скоростей стадий по всем маршрутам представлены в табл. 2.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции Лебедева в присутствии пероксида водорода

| Маршрут | Медленная стадия | Константы, k_p, c^{-1} | | Скорости по маршрутам, r_p, c^{-1} | | Кинетические параметры по маршрутам реакции, c^{-1} |
|---------|------------------|--------------------------|-------|--------------------------------------|--------|---|
| | | 673 К | 683 К | 673 К | 683 К | |
| I | 1 | 2.19 | 3.8 | 0.060 | 0.070 | $k_1 = (4.86 \pm 1.2) \cdot 10^{16} e^{\frac{-210600 \pm 2100}{RT}}$ |
| II | 3 | 72.7 | 76.5 | 0.067 | 0.077 | $k_3 = (2.30 \pm 0.7) \cdot 10^3 e^{\frac{-19050 \pm 190}{RT}}$ |
| III | 5 | 11.0 | 11.4 | 0.0018 Лебедев | 0.0049 | $k_5 = (1.26 \pm 0.3) \cdot 10^2 e^{\frac{-13650 \pm 136}{RT}}$ |
| IV | 8 | 23.0 | 23.8 | 0.0028 | 0.0029 | $k_8 = (2.29 \pm 0.7) \cdot 10^2 e^{\frac{-13070 \pm 130}{RT}}$ |
| V | 12 | 11.0 | 11.2 | 0.0255 Горин | 0.0268 | $k_{12} = (3.76 \pm 1.0) \cdot 10^3 e^{\frac{-6890 \pm 70}{RT}}$ |
| VI | 13 | 46.4 | 47.7 | 0.0135 | 0.0150 | $k_{13} = (3.06 \pm 1.3) \cdot 10^2 e^{\frac{-10650 \pm 120}{RT}}$ |
| VII | 15 | 0.71 | 2.61 | 0.0035 ИНХС | 0.0055 | $k_{15} = (2.90 \pm 1.0) \cdot 10^{38} e^{\frac{-497500 \pm 4900}{RT}}$ |

Следует подчеркнуть, что все типы классических механизмов, известных с 30-х годов XX в., базируются только на медленной стадии образования ацетальдегида [5–10]. Однако проведенные нами кинетические исследования механизма реакции показали, что при использовании γ -оксида алюминия медленными стадиями, наряду с образованием ацетальдегида, являются образование этилена и бутиленов.

Анализ кинетики на синтезированных образцах катализатора, работающих с разной производительностью, позволил объяснить полученный эффект ограничением линейной скорости потока, содержащего пероксид водорода.

Эффективность действия инициатора проявляется только при высоких линейных скоростях потока для катализатора, содержащего γ -форму оксида алюминия. Инициатор обеспечивает непрерывность процесса при высоких линейных скоростях потока, исключая гибель радикалов OH^\cdot и HO_2^\cdot , образующихся в испарительной зоне реактора до входа в слой катализатора. В результате наблюдается подавление коксообразования, а также иницирование процесса за счет сопряженной радикальной реакции в объеме гомогенного пространства и в модифицировании поверхности путем ее гидроксильирования. При объемных скоростях выше 2.5 ч^{-1} проявляются все перечисленные эффекты, которые в итоге повышают производительность и селективность процесса по дивинилу. Поскольку катализатор на основе α -оксида алюминия имеет ограничения по объемной скорости (не более 1.5 ч^{-1}), синтезированный на основе α -оксида алюминия образец как в кварцевом реакторе, так и в металле не показал эффективности действия пероксида водорода. Пероксид водорода превращается при этом не в радикалы OH^\cdot и HO_2^\cdot , а в воду и кислород, не доходя до слоя поверхности катализатора в зоне испарителя.

Численные значения кинетических параметров реакции по итоговым маршрутам, представленные в табл. 2, свидетельствуют о преимуществе пятого маршрута в образовании дивинила. Первый и седьмой маршруты затруднены, судя по величине энергии активации, и их осуществление требует более эффективного числа соударений в медленных стадиях 1 и 15.

Температурное поле в реакционной системе зависит от соотношений стадий радикально-цепного иницирования процесса пероксидом водорода и продолжения стадийного процесса на поверхности гетерогенного катализатора. Изотермический режим достигается при определенных условиях (линейная скорость потока, температура, расположение реактора относительно печи). В обычных условиях без применения иницирования температурный градиент по длине слоя составляет $\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$. С применением пероксида водорода градиент сокращается до $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ и менее того, в зависимости от линейной скорости потока. Идеальный изотермический режим по длине слоя осуществляется при объемной скорости по жидкому потоку в пределах $3.2 \div 3.6 \text{ ч}^{-1}$. Однако при оптимизации процесса по выходу дивинила за один проход реакционного потока через слой катализатора в трубчатом адиабатическом реакторе значение объемной скорости уменьшается до 3 ч^{-1} .

В результате проведенного исследования нами разработана технология синтеза катализатора пропиточного типа на основе оксидов цинка, алюминия и калия ($\text{K}_2\text{O-ZnO/Al}_2\text{O}_3$) для процесса получения дивинила из биоэтанола по Лебедеву и изучена каталитическая активность образцов с применением различных типов γ -оксида алюминия. Показано, что оптимальным является способ синтеза катализатора, осуществляемый с использованием нитрата алюми-

ния как связующего в ходе пропитки оксида алюминия. При этом пропитка оксида алюминия производится ингредиентами (нитратами цинка и алюминия с добавкой 0.25% нитрата калия) с последующей термообработкой.

Длительными испытаниями (120 ч) образца $0.15\%K_2O-25\%ZnO/\gamma-Al_2O_3$, полученного пропиткой нитратами солей металлов γ -оксида алюминия, показано, что в присутствии пероксида водорода процесс протекает непрерывно без регенерации с достижением выхода дивинила в газовой фазе на 10% выше по сравнению с результатами, полученными в его отсутствие.

Достигнутые показатели процесса по выходу и селективности дивинила на пропущенный и превращенный биоэтанол составляют 22.2 и 50% (против 18 и 44% в промышленных условиях) соответственно. Относительный выход дивинила на превращенный биоэтанол от теоретически возможного составляет 80–90%.

Результаты испытаний промышленного и лабораторного образцов катализатора показали, что селективность процесса по дивинилу в металлическом реакторе на 2–3% ниже, чем в кварцевом реакторе в тех же условиях, что принципиально совпадает с другими подобными результатами [11].

При сопоставлении с альтернативными методами получения дивинила, например с одностадийным процессом окислительного дегидрирования *n*-бутана [12], выход целевого продукта (дивинила) за проход примерно одинаков с предложенным процессом иницированного превращения этанола (примерно 20%) при аналогичной селективности (50%). Затраты бутана и этанола в сопоставляемых процессах примерно одинаковы: 2 т сырья на 1 т производимого продукта. Оптимизация подобных процессов осуществлялась на основе представлений об инверсии базиса итоговых маршрутов, приведенных в работе [13].

Отметим, что, несмотря на многочисленные попытки исследователей усовершенствовать цинк-алюмооксидную систему, предложенные для процесса превращения этанола в дивинил катализаторы не превзошли ее по удельной активности, а испытания в присутствии пероксида водорода ранее не проводились [14–16].

Предложенный нами способ запатентован в России в 2010 г. [17] и развивается на стадии заводских испытаний. Обнаруженный синергетический эффект иницирования процесса связан, с одной стороны, с химическим сопряжением [18, 19], а с другой – с каталитической модификацией катализатора путем гидроксирования его поверхности и блокированием коксообразования. В результате возникает возможность создания непрерывного одностадийного каталитического процесса, протекающего более 200 ч без регенерации катализатора, позволяя обеспечить минимальные капитальные затраты при реализации его на действующих производствах дивинила на заводах синтетического каучука [20].

Судя по последним работам [10, 20], наиболее конкурентноспособные системы на основе кремния работают при оптимальной объемной скорости 1.5 ч^{-1} , обеспечивая выход и селективность по дивинилу, идентичные полученным

нами на системе K_2O-ZnO/Al_2O_3 , а именно 20–22% по выходу на пропущенный этанол за проход и 45–50% по выходу на разложенный этанол. Но низкие объемные скорости не позволяют использовать пероксид водорода, который дает возможность создать непрерывный процесс, как это мы наблюдаем на предложенном нами катализаторе ЦАК-16 (K_2O-ZnO/Al_2O_3), работающем при оптимальной объемной скорости 3 ч^{-1} . Отсюда мы имеем преимущество ЦАК-16 *по производительности и непрерывности процесса* получения дивинила. Среди кремнийсодержащих каталитических систем наиболее низкую температуру процесса удалось достигнуть при добавлении Ag [21, 22]. Однако выигрыш в энергозатратах достигается при низкой объемной скорости по жидкому потоку (не более 0.4 ч^{-1}), что существенно снижает производительность катализатора по дивинилу при прочих равных показателях процесса селективности и выходу. Следует отметить, что разными авторами при употреблении термина селективность подразумевается ее величина, отнесенная к теоретическому значению (58.7%), принимаемому за 100%. В связи с этим надо внимательно анализировать показатели активности катализаторов, приводимые в разных источниках.

При разработке технологии процесса есть два варианта использования непрореагировавшего сырья, включающего этанол, ацетальдегид и другие побочные продукты, такие, как диэтиловый эфир, этилен и бутилены.

1. Традиционный метод рециркуляции конденсата, который благоприятно сказывается на селективности процесса получения дивинила.

2. Использование второго слоя цеолитсодержащего катализатора HZSM-5, располагающегося под слоем цинк-алюминиевой системы с целью полного конвертирования этанола в ароматические углеводороды и другие компоненты моторного топлива.

При развитии последнего технического решения нами получен патент России, защищенный авторским свидетельством [23].

Литература

- [1] Ипатьев В. Н. // Журн. Рус. физ.-хим. об-ва. 1901. С. 52.
- [2] Niiyama H., Morii S., Echigoya E. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. Vol. 45. P. 655.
- [3] Arata K., Sawamura H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1975. Vol. 48, N 11. P. 3377.
- [4] Лебедев С. В. Жизнь и труды. Ленинград: Онти хим. теорет, 1938. 878 с.
- [5] Смирнов Н. И. Производство синтетического каучука из этилового спирта. Ленинград: Онти хим. теорет, 1936. 347 с.
- [6] Cano Angelici, Bert M. Weckhuysen, Pieter C. A. Bruijninx // ChqmSusChem. 2013. N 6. P. 1.
- [7] Башкатов Т. В., Жигалин Я. Л. Технология синтетических каучуков. М.: Химия, 1980. 336 с.
- [8] Gruver V., Sun A., Fripiat J. J. // Catal. Lett. 1995. Vol. 34. P. 359.
- [9] Ohnishi R., Akimoto T., Tanaba K. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985. P. 1613.
- [10] Makshina E. V., Janssens W., Sels B. F., Jacobs P. A. // Catal. Today. 2012. Vol. 198. P. 338.
- [11] Нагиев Т. М. Химическое сопряжение. М.: Наука, 1989. 216 с.
- [12] Тальшинский Р. М., Ризаев Р. Г., Гаджи-Касумов В. С., Алиев В. С., Тер-Саркисов Б. Г., Сейфуллаева Ж. М. Патент США 4198586, 1978, Патент Франции 2444019, 1980.
- [13] Тальшинский Р. М. // Докл. АН Аз ССР. 1984. Т. 40, № 10. С. 59.

- [14] Литвин О. Б. Основы технологии синтеза каучуков. М.: Химия, 1972. 528 с.
- [15] Никулин С. С., Пугачева И. Н., Черных О. Н. // Успехи современного естествознания. 2010. № 2. С. 109.
- [16] Башкатов Т. В. Технология синтетических каучуков. М.: Химия, 1987. 360 с.
- [17] Третьяков В. Ф., Хаджиев С. Н., Талышинский Р. М., Максимов А. Л., Илолов А. М. Заявка на патент № 2010148026/04(069440) (РФ), 2012.
- [18] Нагиев Т. М. Взаимодействие синхронных реакций в химии и биологии. Баку: ЭЛМ, 2001. 404 с.
- [19] Angelici C., Weckhuysen B. M., Buijninx P. C. A. // ChqmSusChem. 2013. N 6. P. 1.
- [20] Jones M. D., Keir C. G., Iulio C. D. et al. // Catal. Sci. Technol. 2011. N 1. P. 267–272.
- [21] Sushkevich V. L., Ivanova I. I., Taarning E. // ChemCatChem. 2013. N 5. P. 2367.
- [22] Пат. 2440962 (2012) РФ / В. В. Ордонский В. Л. Сушкевич, И. И. Иванова.
- [23] Пат. 2495017 (2013) РФ / В. Ф. Третьяков, Р. М. Талышинский, Н. А. Французова, К. В. Третьяков, А. М. Илолов.

НЕОГЕНОВЫЕ БУРЫЕ УГЛИ БЕЛАРУСИ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

И. И. Лиштван¹⁾, Г. В. Наумова¹⁾, Г. В. Пироговская²⁾, А. Э. Томсон¹⁾,
Н. А. Жмакова¹⁾, Н. Л. Макарова¹⁾, Т. Ф. Овчинникова¹⁾

¹⁾Институт природопользования НАН Беларуси,
Беларусь, 220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 10,
e-mail: zhmakova@mail.ru

²⁾Институт почвоведения и агрохимии НАН Беларуси,
Беларусь, 220108, г. Минск, ул. Казинца, 62

Реферат: получены физико-химические характеристики неогеновых бурых углей некоторых месторождений Гомельской и Брестской областей Беларуси и показана возможность получения на их основе регуляторов роста растений гуминовой природы.

Ключевые слова: бурые угли, гуминовые кислоты, регулятор роста растений, агрохимические испытания.

Республика Беларусь располагает значительными ресурсами неогеновых бурых углей, общие геологические запасы которых превышают 1.5 млрд т. Максимальная мощность пластов достигает 20 м, вскрыши – от 20 до 80 м. Месторождения бурых углей сосредоточены в западной и юго-западной части республики на территории Гомельской и Брестской областей. Разработка месторождений бурых углей стоит на повестке дня уже сегодня, учитывая энергетические проблемы и недостаток собственных энергоресурсов в стране.

Наиболее перспективными для промышленного освоения являются месторождения Житковичское, Бриневское и Тонежское. Бурые угли этих месторождений являются молодыми переходными в генетическом ряду торф: бурый уголь. Они имеют рыхлую структуру и по степени метаморфизма отнесены к категории землистых неогеновых углей марки Б1. По характеру органического материала они относятся к гумусовым.

Основными органическими компонентами таких углей, как правило, являются гуминовые кислоты, в них также содержатся битумы и остаточный уголь, причем на долю гуминовых кислот приходится до 80% органических веществ. Это позволяет рассматривать белорусские бурые угли не только как источник энергии, но и как потенциальное сырье для химической переработки с целью получения новых продуктов и материалов, необходимых нашей стране [1]. Одним из направлений нетопливного использования таких углей, богатых гуминовыми веществами, является получение на их основе гуминовых препаратов для сельского хозяйства.

Как известно, гуминовые препараты стимулируют рост и развитие растений, повышают их устойчивость к болезням и неблагоприятным условиям среды. Их применение обеспечивает получение более высоких урожаев и повышение качества растениеводческой продукции. Гуминовые препараты в на-

стоящее время применяются и в животноводстве как биологически активные кормовые добавки, позволяющие повысить сохранность поголовья и продуктивность животных.

Важным преимуществом таких препаратов, в сравнении с химическими, является их природное происхождение, отсутствие токсического действия на организм и окружающую среду, небольшие затраты на организацию производства, их невысокая стоимость.

Физико-химическая характеристика неогеновых бурых углей месторождений Беларуси представлена в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химическая характеристика бурых углей Бриневского, Житковичского, Тонежского месторождений Беларуси

| Показатель | Месторождение бурых углей | | |
|--|---------------------------|--------------|-----------|
| | Бриневское | Житковичское | Тонежское |
| Влага, % | 38.0–68.0 | 34.0–70.1 | 47.0–68.2 |
| Зольность, % | 6.3–42.5 | 16.7–21.2 | 10.8–37.3 |
| Содержание оксидов макроэлементов, % в золе: | | | |
| SiO ₂ | 21.0–84.3 | 34.1–75.4 | 17.4–76.8 |
| Al ₂ O ₃ | 3.1–37.5 | 10.6–20.7 | 11.1–52.0 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.8–14.2 | 1.6–4.9 | 1.5–19.2 |
| CaO | 1.0–21.7 | 6.0–27.8 | 1.6–22.6 |
| MgO | 0.1–8.6 | 1.0–2.2 | 0.4–2.9 |
| TiO ₂ | 0.8–4.0 | 1.2–1.3 | 0.5–5.4 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0.8–1.0 | 0.2–0.4 | 0.1–1.4 |
| P ₂ O ₅ | Следы | 0.7–1.2 | 0.04–1.26 |
| SO ₃ | 0.2–14.4 | 2.2–5.1 | 0.2–12.6 |

*По литературным данным.

Как видно из приведенных данных, естественная влага бурых углей этих месторождений находится в пределах 34–70%. Высокая влажность отдельных участков связана с тем, что территория месторождений частично заболочена.

Наибольшее количество исследуемых образцов угля характеризуется зольностью в пределах от 6 до 15%. Однако зольность отдельных проб может достигать 37–42%, что связано с изменчивостью петрографического состава углей как по разрезу скважин, так и по площади.

Результаты анализа химического состава золы показывают, что основными ее компонентами являются окиды кремния, алюминия, кальция, железа, титана, магния и щелочных металлов. То есть минеральная часть углей представлена в основном кварцевым песком и глинистыми минералами. Зола Житковичского месторождения по составу близка к золе Бриневского и Тонежского месторождений, т. е. в этом плане они идентичны.

Учитывая, что неогеновые бурые угли используются в других странах для получения гуминовых препаратов ростстимулирующего действия, в частности в Украине, представляло научный и практический интерес сравнить фи-

зико-химические показатели этих природных гумусосодержащих ископаемых Беларуси с аналогичными показателями украинских приднепровских бурых углей Морозовского месторождения. Из этих углей в Кировоградской области на Александрийском химическом комбинате получают регулятор роста растений Гумат натрия.

Сравнительная оценка физико-химических показателей белорусских углей с аналогичными украинскими показывает, что их характеристики весьма схожи не только по зольности, но и по химическому составу золы.

Результаты определения гуминовых кислот (ГК) в органической массе (ОМ) проб бурого угля исследуемых белорусских и украинского Морозовского месторождений представлены в табл. 2.

Таблица 2. Содержание гуминовых кислот в буром угле отдельных месторождений

| Месторождение | Содержание ГК, % на ОМ угля | Остаточный уголь, % на ОМ угля |
|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| Бриневское | 50.6–71.7 | 12.3–28.3 |
| Житковичское | 58.0–77.1 | 7.3–14.2 |
| Тонежское | 52.8–65.9 | 13.4–35.6 |
| Морозовское (Украина) | 61.8–75.6 | 14.4–35.2 |

Как показывают результаты исследований, образцы бурого угля белорусских месторождений содержат в составе органической массы от 51 до 77% гуминовых кислот, в углях Морозовского месторождения этот показатель составляет 62–76%, т. е. белорусские угли близки к украинским по содержанию гуминовых кислот.

Таким образом, оценка физико-химических характеристик (или показателей) бурого угля позволяет сделать вывод, что он представляет собой доброкачественное природное сырье, богатое гуминовыми веществами со сравнительно невысоким содержанием золы, в составе которой преобладают соединения кремния, кальция и алюминия.

Необходимо было решить задачу, каким образом эффективно перерабатывать наши угли, учитывая, что в природных каустобиолитах гуминовые кислоты находятся в связанном состоянии. Они входят в органические и органоминеральные комплексы, образуют нерастворимые соединения с кальцием, магнием, железом и другими минеральными составляющими. Их молекулы малорастворимы и неподвижны, а функциональные группы блокированы. Выделение гуминовых кислот из материнской породы в виде водорастворимых солей щелочных металлов дает возможность разблокировать их молекулы, которые приобретают способность ростстимулирующего воздействия на живую клетку. Поэтому наиболее эффективным методом извлечения гуминовых кислот из исходного сырья является его химическая деструкция.

Имеющийся в Институте природопользования опыт по созданию регуляторов роста растений на основе торфа показал, что высокому выходу гуминовых препаратов и активизации их гуминового комплекса способствует окислительная деструкция исходного сырья.

Было выявлено, что наиболее эффективным методом деструкции угля является окисление в щелочной среде в присутствии катализаторов, позволяющее перевести в растворимое состояние максимальное количество его органического вещества [2]. В результате экспериментов по оптимизации процесса окисления бурого угля был разработан способ получения препарата Бурогумин, защищенный патентом РБ [3] Химический состав препарата приведен в табл. 3.

Таблица 3. Химический состав биологически активного препарата Бурогумин

| Компоненты Бурогумина | Содержание компонентов | |
|--------------------------------------|------------------------|---------|
| | в препарате, % | % на ОМ |
| Органические вещества | 9.50 | 100.00 |
| Гуминовые вещества | 6.90 | 72.50 |
| Низкомолекулярные карбоновые кислоты | 0.68 | 7.16 |
| Фенольные соединения | 0.26 | 2.70 |
| Общий азот | 0.70 | – |
| Минеральные вещества | 3.90 | – |

Из этих данных следует, что продукты окисления наряду с гуминовыми кислотами, представляющими около 72% ОМ препарата, содержат биологически активные водорастворимые поликарбоновые кислоты – до 7%, а всего в растворимое состояние переходит до 82% ОМ угля.

Дальнейшей задачей явилась разработка нормативно-технической документации на препарат и технологию его производства.

Предложенная технология является малотоннажной, базируется на использовании стандартного оборудования, не требует значительных затрат энергоресурсов, не приводит к загрязнению окружающей среды, а отход производства – твердый остаток от окисления, обогащенный микроэлементами и гуминовыми веществами, может быть использован в качестве компонента растительных грунтов и компостов.

Республиканским центром гигиены Министерства здравоохранения Республики Беларусь выполнена токсиколого-гигиеническая оценка Бурогумина, которая показала, что препарат относится к малоопасным соединениям – к 4-му классу опасности. Он не обладает местно-раздражающими, кумулятивными, кожно-резорбтивными, аллергенными, мутагенными, канцерогенными и сенсибилизирующими свойствами. На препарат разработан токсиколого-гигиенический паспорт. Его можно использовать для обработки семян и рассады, полива вегетирующих растений или их опрыскивания.

Об уровне биологической активности Бурогумина на начальном этапе судили по результатам микровегетационного опыта (водная культура кукурузы). Опыты показали, что новый препарат способствует увеличению выхода зеленой массы кукурузы на 28%, еще в большей мере стимулируется рост корневой системы – на 45%.

Дальнейшими экспериментами установлено, что Бурогумин проявляет высокую цитокининовую, гиббереллиновую и ауксиновую активности. Это свидетельствует о значительном влиянии препарата на биохимические процессы, протекающие в семенах и вегетирующих растениях, способствуя усилению действия фитогормонов самого растения.

Выпуск опытной партии Бурогумина при оптимальных технологических параметрах осуществляли на промышленной установке ЗАО «Белнефлесорб». Анализ опытной партии выявил высокое качество получаемого продукта. Результаты приемочных испытаний опытной партии представлены в табл. 4. Все физико-химические показатели, входящие в перечень технических требований к Бурогумину, соответствовали норме.

Таблица 4. Результаты приемочных испытаний опытной партии биологически активного препарата Бурогумин

| Показатель | Характеристики и нормы показателя | |
|---|-----------------------------------|----------------------------------|
| | по ТУ | опытная партия |
| Внешний вид | Жидкость темно-коричневого цвета | Жидкость темно-коричневого цвета |
| Массовая доля сухого вещества, %, не менее | 11.0 | 14.3 |
| Массовая доля органического вещества, %, не менее | 7.0 | 10.2 |
| Массовая доля гуминовых кислот, % на массовую долю органических веществ, не менее | 50.0 | 73.5 |
| Массовая доля механических примесей, %, не более | 0.2 | 0.15 |
| Концентрация ионов водорода (рН), не более | 12.0 | 12.0 |

Регистрационные агрохимические испытания Бурогумина были проведены в полевых и производственных опытах Институтом почвоведения и агрохимии и Институтом овощеводства НАН Беларуси на картофеле, озимой пшенице и корнеплодах (морковь и свекла столовая) методом некорневых обработок вегетирующих растений. В качестве базового варианта применяли Гидрогумат.

Как показано в табл. 5, применение Бурогумина при обработке вегетирующих растений на фоне стандартных туков приводит к увеличению урожайности всех указанных культур. При этом прибавка зерна яровой пшеницы в среднем составляет 11%, картофеля – 12%, моркови – более 9%, а столовой свеклы – почти 27%. Показательно, что при использовании торфяного препарата Гидрогумат урожайность этих культур несколько ниже.

Использование Бурогумина существенно улучшает качество получаемой продукции: в картофеле увеличивается крахмалистость и товарность клубней, в зерновых – содержание клейковины, в моркови – каротина и сахаров, а в корнеплодах наблюдается снижение нитратонакопления.

Таблица 5. Эффективность применения препарата Бурогумин на отдельных сельскохозяйственных культурах (обработка вегетирующих растений)

| Показатель | Контроль | Гидрогумат | Бурогумин |
|------------------------|----------|------------|-----------|
| <i>Картофель</i> | | | |
| Урожайность, т/га | 45.7 | 49.1 | 49.9 |
| Прибавка урожая, % | – | 7.1 | 9.1 |
| Крахмал, % | 11.3 | 11.8 | 12.2 |
| Товарность, % | 88.4 | 90.1 | 90.1 |
| <i>Пшеница яровая</i> | | | |
| Урожайность, т/га | 4.4 | 4.5 | 4.7 |
| Прибавка урожая, % | – | 9.7 | 10.7 |
| Клейковина, % | 25.4 | 28.0 | 30.9 |
| <i>Морковь</i> | | | |
| Урожайность, т/га | 49.3 | 53.6 | 53.9 |
| Прибавка урожая, % | – | 8.7 | 9.3 |
| Сухое вещество, % | 12.4 | 13.5 | 13.9 |
| Каротин, мг-% | 15.0 | 15.7 | 16.1 |
| Нитраты, мг/кг | 527 | 410 | 380 |
| <i>Свекла столовая</i> | | | |
| Урожайность, т/га | 22.1 | 23.8 | 26.9 |
| Прибавка урожая, % | – | 7.7 | 21.7 |
| Нитраты, мг/кг | 357 | 343 | 220 |

Проведенный комплекс химических и токсиколого-гигиенических исследований, агрохимических работ по изучению эффективности применения препарата явился основанием для внесения Бурогумина в Государственный Реестр средств защиты растений и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь.

Таким образом, проведенный комплекс научно-исследовательских работ и разработка новой технологии получения гуминового препарата из неогеновых бурых углей Беларуси, обладающего ростстимулирующими свойствами, показали, что белорусские угли можно эффективно использовать не только как топливо, но и как ценное органомное сырье для химической переработки, что позволит обеспечить сельское хозяйство республики экологически безопасными доступными регуляторами роста растений. Это имеет важное практическое значение, учитывая, что разработка залежей белорусских бурых углей стоит на повестке дня уже сегодня.

Литература

- [1] Лиштван И. И., Фалюшин П. Л. // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2009. № 1. С. 41.
- [2] Лиштван И. И., Наумова Г. В., Томсон А. Э. и др. // Химия твердого топлива. 2011. № 4. С. 13.
- [3] Пат. 15391 (2011) Респ. Беларусь // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2011. № 6. С. 6.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОРФА В ЭНЕРГЕТИКЕ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

С. Г. Маслов¹⁾, Л. И. Инишева²⁾

¹⁾Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,
e-mail: maslovsg@tpu.ru

²⁾Томский государственный педагогический университет,
Россия, 634061, г. Томск, ул. Киевская, 60

Реферат: рассмотрены потребность административных районов Томской области в торфяном топливе и обеспеченность их детально разведанными запасами торфа 40%-ной влажности. Рекомендовано использовать торф для окусковывания угольной мелочи и биогенных материалов для получения тепловой и электрической энергии в труднодоступных населенных пунктах.

Ключевые слова: Томская область, районы, торф, запасы, потребность, энергетика, использование.

В соответствии с основными направлениями государственной политики России в сфере повышения энергетической эффективности электроэнергетики на основе возобновляемых источников энергии на период до 2020 г. целевым ориентиром является увеличение относительного объема производства и потребления электрической энергии с использованием возобновляемых источников энергии [1]. Это соответствует энергетической политике Евросоюза, который до 2020 г. увеличивает долю возобновляемых источников энергии до 20% [2].

Торф является широко распространенным твердым горючим ископаемым. Наша страна занимает первое место по запасам и добыче торфа. По данным 1988 г., его выявленные и разведанные запасы (40% влажности) составляют 154 584 млн т, а прогнозные – 186 027 млн т [3]. Каждый год на Западно-Сибирской равнине прирастает до 60 т торфа на 1 га [4].

Целью данной работы было определение потребности в топливном торфе Томской области. Томская область занимает второе место по запасам торфа после Тюменской области. На ее территории выявлено и учтено 1616 торфяных месторождений общей площадью в границах промышленной залежи 8 81 700 га с запасами торфа 30 833 737 тыс. т (40% влажности), что составляет 23.9% от запасов Российской Федерации [5]. Все районы области имеют запасы торфяного сырья (табл. 1).

Наибольшее распространение на территории области имеют торфяные месторождения (т. м.) площадью более 50 тыс. га, которые по количеству составляют 18% от общих запасов торфа области. Большая часть запасов представлена торфом верхового типа (57%), доля участия переходного и низинного ти-

пов составляет 38.3%. Смешанная залежь (4.7%) встречается в виде отдельных участков на крупных т. м. с залежью торфа верхового типа. Изученность торфяных ресурсов Томской области невысокая, большая часть т. м. выявлена на стадии поисков и их запасы относятся к прогнозным (79.5%). Детально исследованных т. м. (категория запасов А + В) всего 74 общей площадью 209 435 га, запасами 871 294 тыс. т или 2.9% торфяных ресурсов области [5].

Запасы торфа, как и запасы других полезных ископаемых, по степени изученности подразделяются на разведанные (категории А, В и С), предварительно оцененные (категория С₂) и прогнозные (Р₁, Р₂, Р₃).

По степени изученности среди т. м. Томской области выделяются Асиновский район (разведаны 25.2% всех т. м.), Бакчарский район – 63.1%, Кожевниковский район – 67%, Томский район – 60%, Чаинский район – 34.9%, Шегарский район – 20.5%.

Преобладающими типами залежи в этих районах являются низинный и переходный, наиболее пригодные для топливных нужд. Детально разведанные т. м. являются потенциальной базой торфяной промышленности Томской области.

Таблица 1. Характеристика торфяных ресурсов административных районов Томской области

| Район | Количество т. м. на 01.01.94 | Запасы торфа, тыс. т | Преобладающий тип залежи – % | Категория разведки, % |
|-----------------|------------------------------|----------------------|--|---------------------------------------|
| Александровский | 128 | 2502104 | Верховой – 88 | Прогнозные – 94.3 |
| Асиновский | 41 | 207487 | Переходный – 60.3 Низинный – 26.7 | Прогнозные – 72.7 Детальные – 25.2 |
| Бакчарский | 12 | 3452817 | Низинный – 45.1 Верховой – 37.0 | Прогнозные – 63.1 |
| Верхнекетский | 231 | 4116606 | Верховой – 28.4 Переходный – 37 Низинный – 29.9 | Прогнозные – 92.4 |
| Зырянский | 93 | 40490 | | |
| Каргасокский | 396 | 6742006 | Низинный – 11.6 Верховой – 69.1 | Прогнозные |
| Кожевниковский | 12 | 68652 | Низинный | Детальные – 67.0 |
| Колпашевский | 80 | 2099633 | Верховой – 40.2 Переходный – 30.7 | Прогнозные – 72.7 Детальные – 3.8 |
| Кривошеинский | 10 | 134246 | Верховой – 8.0 Переходный – 20.5 Низинный – 70.3 | Детальные – 17.5 |
| Молчановский | 50 | 351893 | Верховой – 40.3 Переходный – 35.3 | Прогнозные – 72 |
| Парабельский | 53 | 3029417 | Верховой – 52.7 Переходный – 52.6 | Прогнозные – 92.4 |

| Район | Количество т. м. на 01.01.94 | Запасы торфа, тыс. т | Преобладающий тип залежи – % | Категория разведки, % |
|---------------|------------------------------|----------------------|---|---|
| Первомайский | 136 | 221902 | Верховой – 31.3 Переходный – 38.4 Низинный – 23.5 | Прогнозные – 84.3 |
| Тегульдетский | 1 | 32815 | Переходный – 60.6 Низинный – 39.2 | Прогнозные – 48.4 Детальные – 10.2 |
| Томский | 74 | 212137 | Переходный – 22.9 Низинный – 70.4 | Прогнозные – 21.1 Детальные – 60 |
| Чаинский | 10 | 133195 | Верховой – 17.8 Переходный – 38.4 Низинный – 57.1 | Прогнозные – 40.6 Детальные – 34.9 Предварительные – 24.5 |
| Шегарский | 13 | 288869 | Низинный – 98.1 | Прогнозные – 49.6 Детальные – 20.5 |

Торфяное топливо используется в следующих видах: фрезерный торф (торфяная крошка), кусковой торф (мелкокусковой, гранулированный), брикеты и полубрикеты. При оценке основных качественных свойств торфяного сырья, а также топливного торфа используются следующие характеристики: степень разложения, влажность, зольность, теплота сгорания и содержание серы.

Таблица 2. Требования к топливной продукции

| Торфяная продукция | Предельное содержание, % | | | Степень разложения, % | Номер стандарта ТУ |
|--|--------------------------|------|--------|-----------------------|--------------------|
| | влаги | золы | мелочи | | |
| Торф топливный (фрезерный) | 52 | 23 | 8 | Не менее 10–15 | ГОСТ 11804–76 |
| Торф топливный кусковой для коммунально-бытовых нужд | 45 | 23 | 10–12 | – | ГОСТ 9172–71 |
| Брикеты торфяные | 16 | 15 | 5 | – | ГОСТ 9963–84 |
| Полубрикеты торфяные | 28 | 20 | 8 | – | РСТ РСФСР 53–76 |

Потребность административных районов Томской области была определена путем письменного опроса администраций районов.

Из 16 районов области материалы о потребности в торфяном топливе предоставили лишь 5 районов: Бакчарский, Колпашевский, Кривошеинский, Томский, Шегарский (табл. 3). В связи с этим потребность остальных районов определена на основании «Записки о перспективах производства торфа для топлива», подготовленной СибНИИТорфа СО РАСХН в 1994 г., где приведена потребность районов в угле.

Для перехода на потребность в торфобрикетах производился пересчет потребности угля на условное топливо (тепловой эквивалент каменного угля 0.86). Далее, через тепловой эквивалент торфобрикетов (0.58) определили потребность районов в торфобрикетах.

Таблица 3. Потребность административных районов Томской области в торфяном топливе

| Район | Потребность, тыс. т/г | | | Общие запасы торфа, тыс. т* | Детально разведанные запасы, тыс. т* | Проект замены угля торфом по годам, тыс. т | | | Срок использования детально разведанных запасов, лет |
|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-------|-----------------------------|--------------------------------------|--|-----------|-----------|--|
| | уголь | торфобрикеты на 2015 г. | торф* | | | 2014 г. | 2015 г. | 2016 г. | |
| Александровский | 700х | 1038 | 1453 | 2502104 | 2502 | | | | 2 |
| Асиновский | 74х | 110 | 154 | 207487 | 52287 | | | | 399 |
| Бакчарский | 20 | 30 | 42 | 3452817 | 50354 | 10/5.4 | 10/5.4 | 10/5.4 | 1199 |
| Верхнекетский | 52х | 77 | 108 | 4116606 | 69982 | | | | 648 |
| Зырянский | 51х | 76 | 106 | 40490 | 3644 | | | | 34 |
| Каргасокский | 900х | 1334 | 1868 | 6742006 | 20266 | | | | 11 |
| Кожвинковский | 44 | 65 | 91 | 68652 | 45997 | 23/28 | 34/41 | 45/55 | 505 |
| Колпашевский | 105х | 156 | 218 | 2099633 | 79786 | 10.6/30.7 | 20.6/59.7 | 27.1/79.6 | 366 |
| Кривошеинский | 15 | 22 | 31 | 256676 | 47228 | 10/4.2 | 20/8.4 | 30/12.6 | 1523 |
| Молчановский | 38х | 56 | 78 | 351893 | 17243 | | | | 221 |
| Парабельский | 500х | 741 | 1037 | 3029417 | 42412 | | | | 41 |
| Первомайский | 48х | 71 | 99 | 221902 | — | | | | — |
| Тегульдетский | 50х | 74 | 104 | 32815 | 3347 | | | | 32 |
| Томский | 184 | 273 | 382 | 212137 | 127282 | | | | 333 |
| Чайинский | 30х | 44 | 62 | 281947 | 12406 | | | | 200 |
| Шегарский | 24 | 36 | 50 | 792726 | 198181 | 33.3/21.9 | 45.8/30.2 | 62.5/41.3 | 3963 |
| По области на 1995 г. | 2835 | 4203 | 5884 | 23634269 | 772887 | | | | |

* 40% влажности.

Сравнительная теплота сгорания различных топлив приведена в табл. 4 [6].

Таблица 4. Теплота сгорания топлива

| Топливо | Содержание водорода в горючей массе, % | Содержание в рабочем топливе, % | | Теплота сгорания, МДж/кг/ккал/кг* | |
|----------------|--|---------------------------------|------|-----------------------------------|-------------|
| | | влаги | золы | высшая | низшая |
| Бензин | 15.0 | 0 | 0 | 47.35/11300 | 44.00/10501 |
| Антрацит | 1.8 | 5 | 13 | 27.65/6599 | 27.24/6501 |
| Каменный уголь | 5.5 | 13 | 20 | 21.45/5119 | 20.28/4840 |
| Бурый уголь | 5.2 | 17 | 25 | 16.88/4029 | 15.80/3771 |
| Торф: | | | | | |
| фрезерный | 6.0 | 50 | 6 | 10.35/2470 | 8.51/2031 |
| кусовой | 6.0 | 40 | 7 | 12.44/2969 | 10.73/2561 |
| брикет | 6.0 | 20 | 6 | 20.53/4899 | 17.01/4060 |
| Дрова | 6.0 | 40 | 0.6 | 12.03/2871 | 0.22/2439 |

* 1 МДж/кг = 238.66 Ккал/кг.

Резкое влияние на теплотворную способность торфа оказывает влажность (табл. 5) [6].

Таблица 5. Зависимость теплотехнических характеристик от его влажности

| Содержание влаги W^p , % | Низшая теплота сгорания торфа, $Q_{п}^p$ | | Жаропроизводительность при сжигании в воздухе, содержащем 1% влаги по массе | |
|----------------------------|--|-----|---|-----|
| | ккал | % | °С | % |
| 0 | 4660 | 100 | 2050 | 100 |
| 10 | 4130 | 89 | 1970 | 96 |
| 20 | 3610 | 77 | 1890 | 92 |
| 30 | 3080 | 66 | 1760 | 86 |
| 40 | 2560 | 55 | 1630 | 80 |
| 50 | 2030 | 44 | 1480 | 72 |
| 60 | 1500 | 32 | 1240 | 61 |

Расчет потребности в коммунально-бытовом топливе проведен также на торф 40%-ной влажности с помощью коэффициента 1.4 [4].

Анализ полученных результатов по потребности в топливном торфе на основании проектов замены угля торфяным топливом, представленных администрациями Бакчарского, Кожевниковского, Колпашевского, Кривошеинского, Шегарского районов, показывает, что наибольший процент замены угля торфом предполагается в Кожевниковском районе: к 2015 г. до 90% заменяется торфяным топливом, т. е. ежегодное потребление составит 110 тыс. т.

При таком подходе детально разведанными запасами торфа район будет обеспечен в течение 45 лет.

Колпашевский район имеет детально разведанные запасы торфа в 79 786 тыс. т, по проекту предполагается к 2015 г. заменить 67% потребности в угле торфяным топливом, потребуются 195 тыс. т торфа в год. Район обеспечен на 409 лет.

В Шегарском районе проектом замены угля топливным торфом предусмотрено 66.6% (43.9 тыс. т) и имеется детально разведанных запасов 198 181 тыс. т. Район обеспечен торфяным топливом на 4514 лет.

До 50% потребляемого каменного угля планируется заменить топливным торфом в Кривошеинском районе, для этого потребуется 21 тыс. т торфа в год, детально разведанных запасов достаточно на 2249 лет.

Бакcharский район, детально разведанные запасы которого 50 354 тыс. т, обеспечен торфом на 9325 лет, при замене 10% потребности в угле топливным торфом, что составляет 5.4 тыс. т.

Из вышеизложенного следует.

1. Планируемые районами объемы замены угля торфяным топливом в ближайшие годы вполне могут быть обеспечены детально разведанными запасами торфа, за исключением Первомайского и Тегульдетского районов, где детально разведанных торфяных месторождений нет.

2. Согласно представленным районами проектам замены угля торфяным топливом, потребуется проведение детальной разведки в Александровском, Зырянском, Каргасокском, Парабельском, Тегульдетском, Первомайском районах.

3. Осушенные торфяные месторождения, пригодные для производства качественного топливного торфа, в настоящее время имеются лишь в Томском, Асиновском, Бакcharском, Шегарском и Чаинском районах. Поэтому для производства торфяного топлива в других районах в ближайшее время потребуется проектирование и проведение осушительных работ на детально разведанных торфяных месторождениях, а в вышеназванных районах потребуется восстановление мелиоративных систем.

4. Особенно перспективна добыча и использование торфа в отдаленных, труднодоступных населенных пунктах, где электроэнергию получают путем сжигания мазута или сырой нефти, доставка которых возможна в период навигации. Стоимость электроэнергии в этих местах более 10 руб/кВт. Наличие здесь значительных запасов торфа позволяет наладить получение кускового топлива, организовать получение генераторного газа и значительно более дешевой электроэнергии.

Стоимость электроэнергии, полученной с помощью газогенераторов, существенно ниже существующих на сегодняшний день тарифов (менее 1 руб/кВт), что может быть отличным стимулом для развития перерабатывающих предприятий в сельском хозяйстве и на торфодобыче [7].

В настоящее время в России известно предприятие экологического машиностроения ООО НПО «ГазГенТорф», которое в различных модификациях, в том числе и на основе торфа, производит электрическую энергию от 10 до 1000 кВт в час. Расход торфа составляет 0.9–1.1 кг на 1 кВт вырабатываемой электроэнергии. Технологический процесс газификации торфа позволяет помимо электрической энергии попутно вырабатывать и тепловую энергию [7].

За рубежом уже начато производство когенерационных установок с двигателями Стирлинга электрической мощностью от 5 до 40 кВт с использованием в качестве топлива древесной щепы, торфа и отходов сельского хозяйства [8].

Как видно из приведенного выше материала, запасы торфа в районах Томской области встречаются повсеместно. В ряде районов имеются осушенные торфяники. В годы Великой Отечественной войны на Таганском торфяном месторождении уже осуществлялась добыча торфа на топливо для г. Томска. В настоящее время, несмотря на дороговизну доставки угля, имеются лишь отдельные попытки использовать торф как альтернативное местное топливо.

Другим направлением применения торфа является использование его связующей способности для окусковывания таких биогенных материалов, как опилки, измельченная солома, а также угольной мелочи, количество которой нередко бывает более 30% и при сжигании угля в слоевых топках уходит в недожог.

Вместе с тем постепенное внедрение торфяного коммунально-бытового топлива позволит создать надежную энергетическую базу в ряде районов области, снизить затраты на производство тепловой энергии, значительно сократить уход денежных средств за пределы области, обеспечить рабочими местами ряд районов области.

На Всероссийском торфяном форуме (27–28 апреля 2011 г., г. Тверь), в котором приняли участие 450 делегатов из 25 субъектов Российской Федерации и 5 зарубежных стран, речь шла об использовании топлива на основе торфа в распределенной энергетике регионов. Это также соответствует цели энергетической политики Российской Федерации, направленной на максимально эффективное использование природных энергетических ресурсов и потенциала энергетического сектора страны для обеспечения устойчивого развития экономики. В таком использовании торфа очевидна государственная финансовая поддержка.

Литература

- [1] Программа «Энергетическая стратегия России на период до 2030 года». Утверждена распоряжением правительства Российской Федерации от 13 ноября 2009 г. № 1715-р. – Режим доступа: <http://www.atominfo.ru/files/strateg/strateg.htm>. – Дата доступа: 13.11.2012.
- [2] Виранкоски К. // Сб. материалов Всероссийского торфяного форума. Тверь, 2011. С. 36.
- [3] Торфяные ресурсы мира / Под ред. А. С. Оленина. М.: Недра, 1988. 383 с.
- [4] Тухватулин Р. Т., Хлестунова Е. Ю. // Инновационные аспекты добычи переработки и применения торфа: Тр. Междунар. конф. Томск, 2011. С. 18.
- [5] Инишева Л. И., Архипов В. С., Маслов С. Г., Михантьева Л. С. Торфяные ресурсы Томской области и их использование. Новосибирск: СОРАСХН, 1995. 88 с.
- [6] Равич М. Б. Топливо и эффективность его использования. М.: Наука, 1971. 358 с.
- [7] Майков К. М. Сб. материалов Всероссийского торфяного форума. Тверь, 2011. С. 57.
- [8] Кириллов Н. Г., Лазарев А. Н. // Сб. материалов Всероссийского торфяного форума. Тверь, 2011. С. 56.

ПИРОЛИЗ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА И БУРОГО УГЛЯ БЕЛАРУСИ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛУЧАЕМОЙ СМОЛЫ

**И. И. Лиштван, В. М. Дударчик, В. М. Крайко, Н. А. Булгакова,
Е. В. Ануфриева, Е. А. Смолячкова**

*Институт природопользования НАН Беларуси,
Беларусь, 220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 10,
e-mail: nature@ecology.basnet.by*

***Реферат:** путем сравнительного анализа качества продуктов пиролиза горючего сланца, неогенового бурого угля и их смесей показана перспективность совместной переработки смесевых топлив для расширения отечественной сырьевой базы твердых топлив.*

***Ключевые слова:** горючие сланцы, бурые угли, смесевые композиции, пиролиз, пиролизный газ, смола.*

Острый дефицит энергоносителей, их устойчивое удорожание и энергозависимость от стран-экспортеров требуют быстрейшего вовлечения в топливно-энергетический баланс Республики Беларусь источников энергии, базирующихся на собственных твердых горючих ископаемых. Это в первую очередь относится к разведанным и пока неиспользуемым бурым углям (БУ) и горючим сланцам (ГС) Беларуси. Проведенные за последние годы интенсивные работы по разведке, определению запасов, свойствам и направлениям использования этих полезных ископаемых вселяют уверенность в успешной реализации данного проекта при условии принятия соответствующих решений по комплексному их освоению.

Горючие сланцы Беларуси в отличие от прибалтийских обеднены керогеном (его содержание не более 20%), что значительно снижает их ценность как источника получения «сланцевой нефти». В 80-х годах XX в. проводились исследования по их обогащению [1–3], однако вследствие наличия в них, прежде всего, прочно связанных органо-глинистых комплексов концентрирование керогена оказалось неэффективным и работы были приостановлены. Открытие в республике в последние годы месторождений бурых углей, в особенности углей класса БЗ Лельчицкого месторождения, и детальное изучение их свойств позволили по-новому взглянуть на эту проблему [4, 5]. Бурые угли по составу и свойствам близки к сланцам, они содержат более 50% органического вещества, что дало возможность выдвинуть идею обогащения ими горючих сланцев путем создания смесевых композиций и их термохимической переработки.

Цель данной работы состояла в установлении оптимальных условий пиролиза и состава сланце-буроугольных смесей, обеспечивающих максимальный выход продуктов, и исследовании их качественных характеристик.

Объектами исследования служили горючие сланцы Туровского и неогеновые бурые угли Житковичского месторождений.

Был проведен пиролиз отдельных компонентов и смеси бурых углей и горючих сланцев в различном соотношении при двух температурах – 550 и 700 °С в стационарных условиях, составлен баланс выхода продуктов пиролиза (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что выход смолы увеличивается с ростом содержания в исходной смеси доли бурого угля. Причем более низкая температура пиролиза способствует большему выходу смолы, достигающему 11% на сухое вещество исходной смеси. В еще большей степени выявленная тенденция касается выхода пиролизного газа.

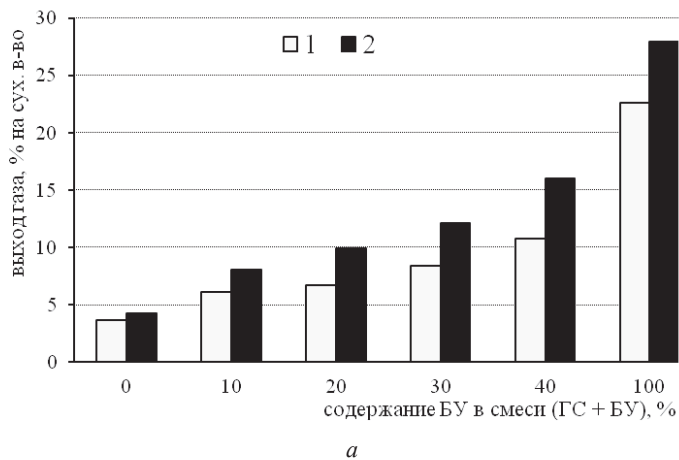
Таблица 1. Выход продуктов пиролиза (стационарный слой) смеси горючих сланцев и бурых углей *

| Продукты пиролиза | Выход продуктов пиролиза | | | | | |
|---------------------------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------------|
| | ГС $W = 2.6\%$, $A^d = 77.3\%$ | 90% ГС + 10% БУ | 80% ГС + 20% БУ | 70% ГС + 30% БУ | 60% ГС + 40% БУ | БУ $W = 12.5\%$, $A^d = 16.7\%$ |
| % на сухое вещество | | | | | | |
| $t = 550\text{ }^\circ\text{C}$ | | | | | | |
| Жидкие, всего | 12.07 | 11.76 | 12.16 | 13.83 | 13.99 | 21.68 |
| Смола | 8.99 | 8.88 | 9.07 | 10.40 | 10.84 | 12.79 |
| Подсмольная вода | 3.08 | 2.68 | 3.09 | 3.43 | 3.15 | 2.88 |
| Кокс | 84.25 | 81.73 | 81.23 | 77.76 | 75.22 | 61.69 |
| Газ | 3.68 | 6.51 | 6.61 | 8.41 | 10.79 | 22.64 |
| $t = 700\text{ }^\circ\text{C}$ | | | | | | |
| Жидкие, всего | 11.47 | 12.35 | 12.83 | 12.53 | 13.18 | 16.94 |
| Смола | 6.82 | 8.88 | 9.07 | 10.16 | 9.65 | 11.72 |
| Подсмольная вода | 4.65 | 3.47 | 3.76 | 2.37 | 3.53 | 5.22 |
| Кокс | 84.24 | 79.68 | 77.28 | 75.39 | 70.87 | 55.12 |
| Газ | 4.29 | 8.05 | 9.89 | 12.08 | 15.95 | 27.94 |

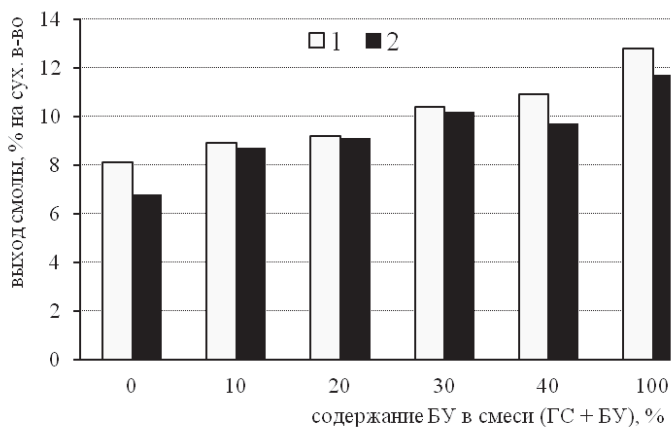
*Скорость нагрева 8,5 °С/мин.

На рис. 1 представлена динамика выхода смолы и пиролизного газа смесевых составов при разных температурах. Так, при содержании в смеси 30% бурого угля при температуре 550 °С выход газа по сравнению с чистым горючим сланцем увеличивается более чем в два раза. Если при пиролизе сланца при 700 °С выход газа составляет 4.3% на сухое вещество, то в смеси сланца с 40% бурого угля аналогичный показатель достигает 15.95%, т. е. увеличивается в 3.7 раза. Таким образом, с ростом содержания бурых углей в смесевых топливах существенно повышается выход горючих газов при их пиролизе. Аналогичная тенденция наблюдается также по выходу смолы (рис. 1, б).

Качественный состав пиролизных газов смесевых топлив различного соотношения представлен на рис. 2. Наблюдается общая тенденция – с ростом в смеси доли бурых углей в газе снижается содержание углеводородных компонентов на фоне увеличения монооксида углерода. Колебания в содержании диоксида углерода и водорода незначительны.

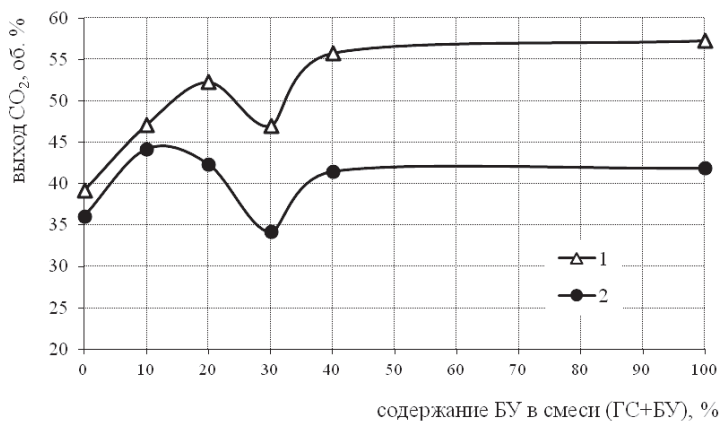


a

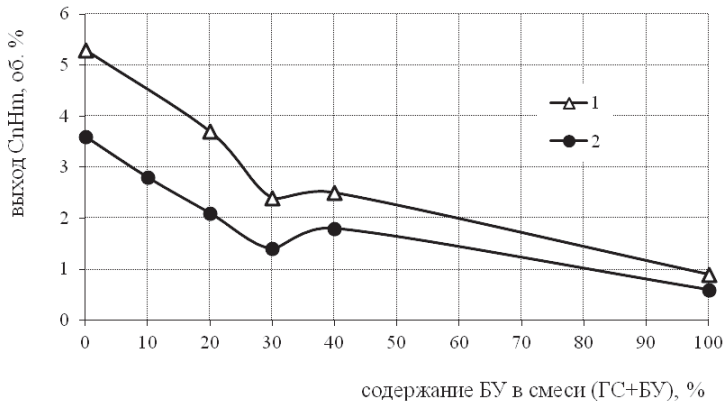


б

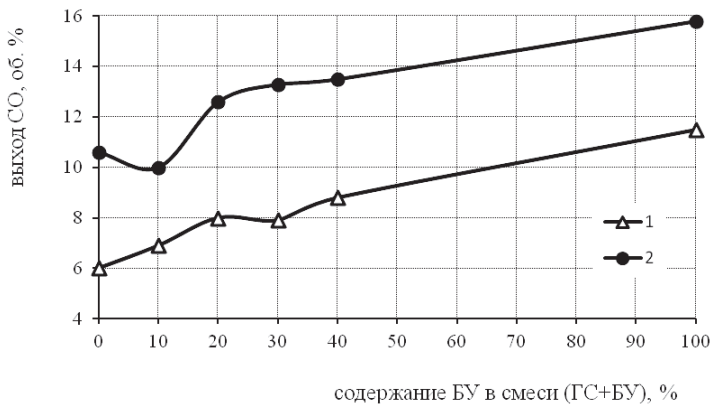
Рис. 1. Динамика выхода пиролизного газа (а) и смолы (б) пиролиза смесей горючих сланцев (ГС) и бурых углей (БУ) (1 – 550 °С; 2 – 700 °С)



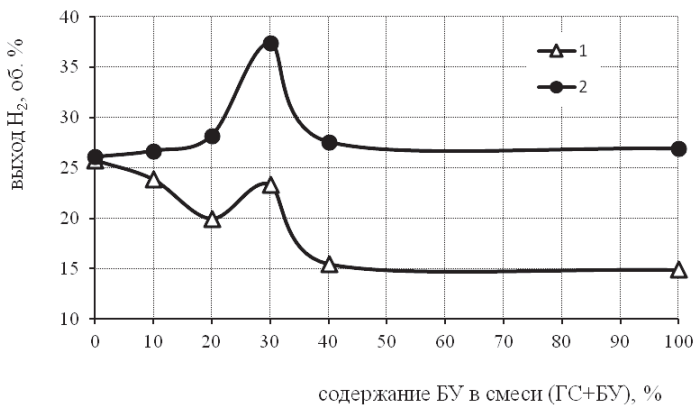
a



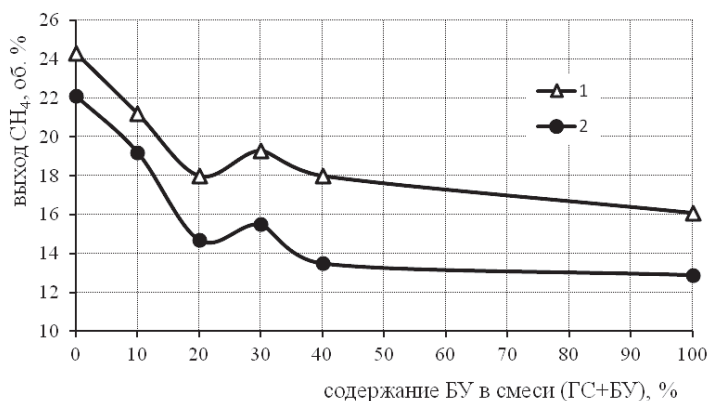
б



в



г



д

Рис. 2. Выход компонентов газа пиролиза из смесей горючего сланца и бурого угля Житковичского месторождения в плотном слое: 1 – 550 °C; 2 – 700 °C; а – CO₂; б – C_nH_m; в – CO; г – H₂; д – CH₄

По теплотворной способности указанные газы различаются менее значительно – калорийность пиролизного газа из горючего сланца примерно на 25% выше газа смесевого топлива (табл. 2).

Таблица 2. Сравнительный анализ теплотворной способности газов пиролиза горючих сланцев, бурых углей и их смесей

| Вид пиролиза | t °C | ГС | 80% ГС + 20% БУ | 70% ГС + 30% БУ | БУ |
|---|------|------|-----------------|-----------------|------|
| <i>Теплотворная способность, МДж/нм³</i> | | | | | |
| Стационарный слой | 550 | 15.3 | 11.5 | 11.8 | 9.0 |
| | 750 | 14.1 | 11.1 | 12.5 | 11.1 |
| Подвижный слой | 550 | 21.1 | 20.2 | 18.1 | 13.0 |
| | 750 | 23.5 | 22.5 | 18.1 | 14.1 |
| Подвижный слой с твердым теплоносителем | 550 | 26.8 | 22.5 | 18.1 | 14.1 |
| | 750 | 22.2 | 19.4 | 18.5 | 14.0 |

Одним из основных целевых продуктов пиролиза твердых горючих ископаемых является смола. Выход смолы в зависимости от состава смесевых топлив горючий сланец: неогеновый бурый уголь был определен на стационарной установке при температурах 550 и 700 °C. Результаты, представленные на рис. 1, б, показывают, что, во-первых, более низкая температура способствует большему выходу смолы при всех соотношениях горючий сланец: бурый уголь, а во-вторых, увеличение в составе смесевого топлива бурого угля также способствует выходу смолы. К примеру, при содержании в смеси 10% бурого угля выход смолы составил при 550 °C 8.4%, а при той же температуре и 40%-ном содержании бурого угля выход смолы увеличился до 10.8% на сухое вещество.

Выход смолы на установке в подвижном слое существенно ниже, чем в условиях стационарного пиролиза во всех исследованных температурных интервалах.

С целью проведения сравнительного анализа состава образцов смолы, полученной из горючего сланца, неогенового бурого угля и их смеси (соотношение 8:2) наработаны ее партии в стационарных условиях пиролиза, проведен анализ состава и свойств (табл. 3).

Проведенные экспериментальные исследования показали, что пиролиз смесевых топлив перспективен, так как открывает возможность расширить отечественную сырьевую базу за счет включения в нее таких твердых топлив, как бурые угли, горючие сланцы, и получать на основе переработки их смесевых топлив такие энергоносители, как высококалорийная смола, являющаяся также сырьем для получения химических материалов, и среднекалорийный горючий газ.

Таблица 3. Сравнительный анализ физико-химических показателей и фракционного состава смол пиролиза горючих сланцев, бурых углей и их смеси

| Показатель | Образец | | |
|--|---------|--------|-----------------|
| | БУ | ГС | 80% ГС + 20% БУ |
| Плотность, кг/см ³ | 952.9 | 896.4 | 906.1 |
| Содержание не растворяющихся в толуоле веществ | 0.13 | 0.08 | 0.05 |
| <i>Фракционный состав смолы</i> | | | |
| Начало кипения, °С | 78 | 66 | 73 |
| Легкая фракция (180 °С), мас.% | 39.4 | 13.2 | 22.1 |
| Фенольная фракция (180–200 °С), мас.% | – | 5.1 | 5.7 |
| Нафталиновая фракция (200–227 °С), мас.% | – | 3.6 | 3.2 |
| Поглотительная фракция (227–270 °С), мас.% | 9.1 | 16.4 | 13.4 |
| Антраценовая фракция (270–360 °С), мас.% | 19.3 | 21.0 | 20.9 |
| Пек, мас.% | 26.2 | 39.9 | 33.9 |
| Потери, мас.% | 6.0 | 0.8 | 0.8 |
| Суммарный выход, мас.% | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| <i>Относительная плотность фракций смолы</i> | | | |
| Легкая фракция | 854.8 | 761.0 | 764.6 |
| Фенольная фракция | – | 804.4 | 833.5 |
| Нафталиновая фракция | – | – | – |
| Поглотительная фракция | 924.7 | 839.6 | 844.7 |
| Антраценовая фракция | 922.6 | 922.0 | 916.7 |
| Пек | 982.4 | 1007.3 | – |

Обнаружено, что выход горючего газа и смолы из смесевых топлив при температурах 600–800 °С выше, нежели из исходных компонентов отдельно, что, вероятно, свидетельствует о более высокой степени конверсии органического вещества смеси. Возможно, причиной такого эффекта является каталитическое влияние минеральной части одного компонента на органическое вещество другого в процессе пиролиза.

Установлено, что калорийность пиролизных газов смесевых топлив занимает промежуточное положение между газами, полученными из чистых горючего сланца и бурого угля. Наибольшей теплотворной способностью обладает газ горючего сланца.

Впервые проведенные исследования по физическим и химическим свойствам смолы, анализу состава, характеристике и выходу основных компонентов позволили установить следующее:

показано, что увеличение в составе смесевого топлива бурого угля способствует выходу смолы при пиролизе в стационарном слое. Наибольший выход смолы наблюдается при пиролизе в температурном интервале 550–600 °С. При более высоких температурах выход смолы падает за счет термодеструкции органических компонентов и перехода их фрагментов в газовую фракцию;

комплексный анализ образцов смолы пиролиза, полученных из бурого угля Житковичского месторождения, горючего сланца Туровского месторождения и их смеси, содержащей 80 мас.% сланца и 20 мас.% угля, показал, что испытуемые образцы по ряду показателей отличаются друг от друга. В смоле бурого угля содержится больше легких компонентов, все выделенные из смолы бурого угля фракции характеризуются более высокой степенью ароматичности, чем соответствующие продукты из смолы сланцев;

смешение испытуемых образцов твердых горючих ископаемых обеспечивает увеличение выхода легкой бензиновой фракции (н. к. – 180 °С), превышающее выход этого продукта по правилу аддитивности;

на фракционный состав узких фракций, выделенных из образцов смолы пиролиза сланцев, практически не влияет смешение горючих сланцев с бурым углем в соотношении 80:20 мас.%.

Таким образом, обогащение низкокачественных белорусских горючих сланцев бурыми углями позволяет получать смеси, пригодные для получения из них продуктов пиролиза с более высокими выходами.

Литература

- [1] Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Стельмах Г. П., Яременко И. А. Проблемы комплексного использования горючих сланцев Белорусской ССР. Минск: Наука и техника, 1983. 104 с.
- [2] Зеньков В. С. Фракционирование высокозольных горючих сланцев и способы концентрирования их органического вещества: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Минск, 1984. 14 с.
- [3] Лиштван И. И., Мартинович К. Б., Фалюшин П. Л. // Хим. тв. топлива. 1992. № 2. С. 55.
- [4] Лиштван И. И., Фалюшин П. Л., Дударчик В. М., Крайко В. М. // Природопользование: Сб. науч. тр. 2010. Вып. 18. С. 142.
- [5] Лиштван И. И., Фалюшин П. Л., Крайко В. М., Дударчик В. М. // ИФЖ. 2012. Т. 85, № 6. С. 1235.

ПОВЫШЕНИЕ ВЫХОДА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ТОРФА

Л. Ю. Цвирко

*Институт природопользования НАН Беларуси,
Беларусь, 220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 10,
e-mail: liliya_cvirko@mail.ru*

Реферат: экспериментально доказан волнообразный ход преобразования гуминовых веществ при гидродинамической кавитации за счет протекания процессов деструкции и конденсации органических молекул; доказано увеличение выхода гуминовых веществ в 1.8–2.0 раза, а водорастворимых – в 2.9–7.0 раза.

Ключевые слова: торф, органическое вещество, гуминовые вещества, электронная спектроскопия.

Гуминовые вещества (ГВ) являются важнейшим сырьевым компонентом для получения биологически активных микроэлементных удобрений. Они широко применяются в промышленности, сельском хозяйстве, косметологии, медицине, бальнеологии и др. [1]. Однако традиционные методы экстракции ГВ из торфа щелочами не обеспечивают их полный выход из сырья. В экстракционных процессах все большее распространение получает использование кавитационных технологий.

Гидродинамическая кавитация – эффективный метод преобразования физических и химических свойств веществ разного происхождения. В течение двух лет нами проводилась работа по изучению влияния гидродинамической кавитации на повышение выхода ГВ из торфа.

Гидродинамическая кавитационная обработка является эффективным средством изменения структуры различных материалов за счет сил гидравлического удара и физико-химических эффектов, возникающих при схлопывании кавитационных пузырьков вблизи обтекаемых кавитационным потоком частиц. При этом основными процессами являются механическое измельчение частиц, возбуждение молекул, ионизация, окисление, разрыв химических связей, а также противоположные процессы укрупнения молекул, образования ассоциатов и твердых частиц. При кавитационной обработке различных материалов образуются радикалы, ионы, возникают ион-радикальные образования [3, 4].

Энергии, выделяющейся при схлопывании пузырьков в современных кавитационных аппаратах, достаточно для разрыва химических связей [4], поэтому, используя кавитацию, можно разрушать химические связи между отдельными частями молекул. Наиболее детально этот вопрос изучен применительно к молекулам углеводов: при разрыве С–Н-связи от углеводородной цепи отрывается протон, а при разрыве С–С-связи молекула углеводорода распадается на две неравные части [2, 4].

Из приведенного краткого обзора следует, что кавитационная обработка является эффективным методом преобразования физических и химических свойств веществ разного происхождения, однако по превращению органического вещества (ОВ) торфа имеется большой дефицит знаний.

Целью данной работы являлось исследование динамики выхода ГВ и водорастворимых веществ в процессе гидродинамической кавитационной обработки торфа низинного и верхового типов.

В качестве объектов исследования использовали низинный древесностростниковый торф из месторождения Ореховский Мох со степенью разложения (R) 35–40%, зольностью (A^c) 8.4%, pH 5.6 и верховой магелланикум-торф из месторождения Радемье ($R = 20\%$, $A^c = 9.9\%$, pH 3.2). Гидродинамическую кавитационную обработку суспензий торфа осуществляли 90 мин с периодическим отбором проб для исследований, из которых затем экстрагировали ГВ 2%-ным раствором NaOH при разных температурах. Гуминовые кислоты (ГК) исследовали методом спектрального анализа.

Состав суспензии: для низинного торфа – 1 кг торфа 40%-ной влажности + 3.5 л воды; для верхового торфа – 0.5 кг торфа 40%-ной влажности + 4 л воды. Такие различия обусловлены разной водопоглотительной способностью и насыпной плотностью этих видов торфа. Малоразложившийся сфагновый торф поглощал много воды, и при соотношении 1:4 суспензия, пригодная для кавитационной обработки, не была получена, поэтому количество торфа было уменьшено до 0.5 кг на 4 л воды.

Для регистрации спектров поглощения готовили 0.01%-ные растворы ГК в 0.1 н. NaOH. Регистрацию спектров поглощения осуществляли на спектрофотометре UV-VIS SPECORD M 40 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 10 мм через 24 ч после приготовления раствора.

Изменение величины оптической плотности всегда связано с изменением молекулярной структуры ГК, поэтому спектроскопия в видимой области широко используется в химии ГК как инструмент изучения их изменения под воздействием технологических и природных процессов.

Экспериментальная часть

Результаты показали, что максимальный выход ГВ наблюдается при кавитации торфа в течение 40–50 мин. Кавитационная обработка торфа более 50 мин ведет к снижению выхода ГВ за счет преобладания процессов их деструкции до CO_2 и H_2O . Гидродинамическая кавитация в оптимальных условиях позволяет увеличить выход щелочерастворимых веществ из торфа в 2 раза, а водорастворимых – в 2.9–7.0 раза. Неравномерные изменения выхода ГВ в низинном и верховом торфе во времени объясняются протеканием побочных и противоположных реакций конденсации продуктов кавитации с образованием нерастворимых соединений и последующим их разрушением с пере-

ходом в раствор. Дополнительное количество щелочерастворимых ГВ образуется за счет преобразования нерастворимых в щелочи ГВ негидролизующего остатка в результате кавитационного окисления.

В табл. 1 представлены данные по количеству углерода ОВ, переходящего в водный раствор ($C_{вр}$) до и после кавитации низинного и верхового торфа.

Таблица 1. Выход углерода ОВ ($C_{вр}$), переходящего в водный раствор, % на сухое вещество торфа

| Продолжительность кавитации, мин | Низинный торф | Верховой торф |
|----------------------------------|---------------|---------------|
| 0 (исходный торф) | 0.14 | 0.69 |
| 5 | 0.33 | 0.81 |
| 10 | 0.47 | 1.05 |
| 15 | 0.43 | 1.17 |
| 20 | 0.51 | 1.36 |
| 30 | 0.63 | 1.35 |
| 40 | 0.83 | 2.01 |
| 50 | 0.96 | 1.56 |
| 60 | 0.80 | 1.82 |
| 70 | – | 1.82 |
| 90 | 0.95 | – |

Максимальный выход $C_{вр}$ из верхового и низинного торфа наблюдается при продолжительности кавитации 40–50 мин, после чего количество водорастворимых веществ снижается, а затем медленно начинает возрастать. Такой волнообразный характер изменения выхода водорастворимых веществ объясняется сложностью превращения ОВ в процессе кавитационной обработки, так как наряду с деструкцией больших молекул параллельно происходит противоположный процесс конденсации образовавшихся их водорастворимых фрагментов с вторичным образованием нерастворимых в воде соединений.

В результате кавитации торфа выход ГВ, извлекаемых 2% NaOH при 18–20 °С, из верхового торфа увеличился от 11.4 до 15.6%, а из низинного – от 21.2 до 27.9%. Полученные данные подтверждают вывод об эффективном повышении выхода ГВ из торфа в результате кавитационной обработки, в данном случае до 30–35% по сравнению с исходным торфом.

Данные по выходу ОВ, растворимого в 2%-ном растворе NaOH при 18–20 и 96–98 °С из низинного и верхового торфа до и после кавитации, и изменение температуры кавитации во времени представлены на рисунке.

При извлечении ГВ 2% NaOH при 96–98 °С наблюдается еще большее увеличение выхода ГВ под воздействием кавитации.

Полученные экспериментальные данные показывают, что в верховом торфе выход ГВ увеличивается в 2 раза (от 23.9 до 48.5%), по сравнению с исходным торфом, в низинном – в 1.8 раза (от 31.1 до 58.2%).

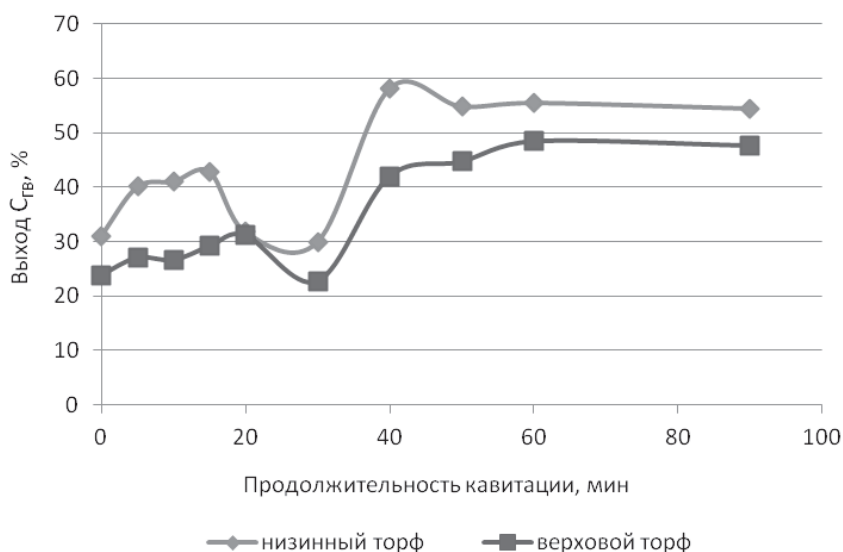


Рис. 1. Динамика выхода ГВ при 96–98 °С в процессе гидродинамической кавитационной обработки торфа

Данные рисунка показывают, что в период между 20 и 30 мин процесса кавитации происходит существенное снижение выхода ГВ – ниже, чем их было в исходном сырье; а затем, в период между 30 и 40 мин, происходит скачкообразное и весьма быстрое увеличение выхода – до 1.8–2.0 раза по сравнению с их выходом до кавитации. Указанные изменения объясняются протеканием побочных и противоположных реакций конденсации продуктов кавитации с образованием нерастворимых соединений и последующим их разрушением с переходом в раствор.

Данные спектрального анализа показывают, что при воздействии на ГК щелочи при различных температурах имеет место параллельное протекание противоположных химических процессов деструкции макромолекул и конденсации с соответствующими изменениями систем полисопряжения [2]. До 80 °С преобладают процессы щелочной деструкции, а при более высоких температурах – процессы конденсации. Под воздействием гидродинамической кавитации торфа в молекулах ГК разрушаются мостиковые связи и уменьшается система полисопряжения.

Величина оптической плотности растворов ГК является удобной мерой относительных размеров систем полисопряжения при сравнительных исследованиях, но она не характеризует соотношение между алифатическими и конденсированными ароматическими фрагментами в пределах молекул ГК. Такая информация может быть получена путем вычисления коэффициентов цветности $Q_{4/6}$, поскольку указанные выше фрагменты поглощают свет в разных частях видимого спектра: конденсированные системы – в длинноволно-

вой части, алифатические цепи и одиночные ароматические кольца – в коротковолновой. В наших исследованиях коэффициент цветности определяли по отношению D_{400}/D_{600} . Чем больше величина $Q_{4/6}$, тем больше в молекулах ГВ доля боковых цепей по сравнению с конденсированными ароматическими ядрами, и наоборот.

В табл. 2 представлены данные по изменению оптической плотности растворов ГК под воздействием кавитационной обработки торфа.

Таблица 2. Оптическая плотность 0.01%-ных растворов ГК в 0,1 н. NaOH из разных типов торфа

| Условия выделения ГК | D | | Q _{4/6} |
|----------------------------|--------|--------|------------------|
| | 400 нм | 600 нм | |
| <i>Торф низинного типа</i> | | | |
| До кавитации, 18–20 °С | 0.9912 | 0.1544 | 6.42 |
| После кавитации, 18–20 °С | 0.8163 | 0.1288 | 6.33 |
| До кавитации, 60 °С | 0.8763 | 0.1421 | 6.17 |
| После кавитации, 60 °С | 0.7987 | 0.1268 | 6.30 |
| До кавитации, 80 °С | 0.6971 | 0.1107 | 6.30 |
| После кавитации, 80 °С | 0.6812 | 0.1108 | 6.15 |
| До кавитации, 96–98 °С | 1.0430 | 0.1656 | 6.30 |
| После кавитации, 96–98 °С | 0.7013 | 0.1177 | 6.39 |
| <i>Торф верхового типа</i> | | | |
| До кавитации, 18–20 °С | 0.6143 | 0.0884 | 6.95 |
| После кавитации, 18–20 °С | 0.5245 | 0.0792 | 6.62 |
| До кавитации, 60 °С | 0.7325 | 0.1165 | 6.29 |
| После кавитации, 60 °С | 0.5432 | 0.0854 | 6.36 |
| До кавитации, 80 °С | 0.6888 | 0.1165 | 5.91 |
| После кавитации, 80 °С | 0.6783 | 0.1105 | 6.14 |
| До кавитации, 96–98 °С | 0.7817 | 0.1223 | 5.96 |
| После кавитации, 96–98 °С | 0.6906 | 0.1134 | 6.09 |

Полученные в ходе спектрального анализа экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в процессе гидродинамической кавитации торфа произошли изменения молекулярной структуры ГК. В молекулах ГК разрушаются мостиковые связи, уменьшается система полисопряжения.

Таким образом, гидродинамическая кавитационная обработка может быть использована для обоснования новых технологий, обеспечивающих повышение выхода ГВ и водорастворимых веществ из торфа.

Литература

- [1] Бамбалов Н. Н. // Химия твердого топлива. 2012. № 5. С. 6.
- [2] Соколов Г. А., Бамбалов Н. Н., Смирнова В. В., Цвирко Л. Ю. // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2010. № 4. С. 112.
- [3] Большая советская энциклопедия. М., 1973. Т. 11. С. 321.
- [4] Промтов М. А. // Вестн. ТГТУ. 2008. Т. 14, № 4. С. 861.

ОЦЕНКА РЕСУРСА ДРЕВЕСНОГО ТОПЛИВА С ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОНУКЛИДАМИ ТЕРРИТОРИЙ ГОМЕЛЬСКОЙ И МОГИЛЕВСКОЙ ОБЛАСТЕЙ БЕЛАРУСИ

Л. А. Бида¹⁾, Л. Н. Карбанович²⁾, Н. Д. Кузьмина¹⁾, А. С. Левчук¹⁾,
И. Г. Плещанков¹⁾, В. Н. Соловьев¹⁾, Г. И. Фокина¹⁾

¹⁾ Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны
НАН Беларуси, Беларусь, 220109, г. Минск, ул. акад. А. К. Красина, 99,
e-mail: jinpr@sosny.bas-net.by

²⁾ Государственное учреждение радиационного контроля и радиационной безопасности «Беллесрад», Беларусь, 220089, г. Минск, ул. Прямая, 24,
e-mail: kar.blr@open.by

Реферат: оценены ресурсы загрязненных лесных территорий Гомельской и Могилевской областей для ввода в топливный баланс республики возобновляемого источника энергии – древесного топливного сырья, включая древесное топливное сырье с различными уровнями загрязнения радионуклидом ¹³⁷Cs.

Ключевые слова: древесное топливо, загрязненные территории, ¹³⁷Cs.

Значительная часть возобновляемых древесно-топливных ресурсов и топливного торфа Беларуси расположена на загрязненных радиоактивными веществами территориях, где радиозэкологическую обстановку в настоящее время определяют в основном радионуклиды ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, изотопы плутония, америция. По результатам радиационного обследования лесхозов Гомельской и Могилевской областей, наиболее пострадавших в результате катастрофы на Чернобыльской АЭС, установлено загрязнение почв ¹³⁷Cs на площади 1367.4 и 926.7 тыс. га соответственно, или около 87% от всей территории загрязненного лесного фонда республики. Ежегодное количество леса, которое обычно заготавливается в загрязненной зоне Могилевской и Гомельской областей (загрязнение почвы свыше 1 Ки/км²) при всех видах рубок, включая выпадение сухостоя, составляет по оценке 3.7 млн м³/год.

В республике используется древесное топливо, соответствующее стандартам Беларуси СТБ 1510–2004 «Дрова. Технические условия» и СТБ 1867–2009 «Отходы древесные для изготовления топлива. Общие технические условия». В данных стандартах содержание радиоактивного ¹³⁷Cs в топливе ограничено уровнем 740 Бк/кг на основании гигиенических нормативов ГН 2.6.1.10-1-01-01-2001 «Республиканские допустимые уровни содержания ¹³⁷Cs в древесине, продукции из древесины и древесных материалов и прочей непищевой продукции лесного хозяйства» – РДУ/ЛХ-2001. Однако при разработке и обосновании РДУ/ЛХ-2001 не рассматривался сценарий сжигания древесины в мощных котельных установках с образованием значительных объемов зольных отходов. В республике эксплуатируется несколько тысяч котельных установок тепло-

производительностью 0.1 МВт и выше с различными конструкциями топочных устройств, использующих разные категории сжигаемого древесного топлива (дрова, отходы древесные для изготовления топлива, топливная щепа), включая древесное топливо с загрязненных территорий. Часть радионуклидов, выпавшая на лесных территориях, накапливается в биомассе, а при сжигании древесного топлива в котлах и топках концентрируется в золе. Как показывает практика, несмотря на соблюдение действующего допустимого уровня в котельных республики, использующих древесное топливо, периодически образуются зольные отходы с удельной активностью ^{137}Cs более 10 000 Бк/кг, что, согласно нормам радиационной безопасности [1], соответствует уровню радиоактивных отходов (РАО). Это может привести к дополнительному техногенному облучению персонала, негативному воздействию данного объекта на окружающую среду, а также дополнительным затратам на захоронение зольных отходов. Принятие защитных мер при обращении с зольными отходами категории РАО требует применения специальных технологий, оборудования, материалов, подготовки персонала, что снижает экономическую эффективность использования местных видов топлива. В 2006–2011 гг. ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси совместно с научными коллективами других ведомств провел цикл исследований (в рамках государственных фундаментально-ориентированных программ, ГНТП, БРФФИ-РФФИ, договоров с ГПО «Белэнерго»), который включал определение безопасного уровня содержания ^{137}Cs в древесном топливе, сжигаемом в мощных энергетических котлах, с целью минимизации риска выхода золы категории РАО [2–9], а также оценку древесно-топливных ресурсов Могилевской и Гомельской областей.

Обоснование уровня содержания ^{137}Cs в древесном топливе для промышленных котельных и мини-ТЭЦ. В данной работе выполнен анализ результатов собственных экспериментальных исследований и всех данных, представленных различными ведомствами и организациями, с целью обоснования уровня содержания ^{137}Cs в древесном топливе при сжигании в промышленных котельных и мини-ТЭЦ без образования золы категории РАО (радиоактивные отходы). С этой целью определены средние коэффициенты концентрации ^{137}Cs в золе при сжигании древесного топлива в котлах различного типа и проведены оценки риска выхода зольных отходов категории РАО в зависимости от содержания ^{137}Cs в сжигаемом древесном топливе.

Расчетная оценка выхода зольных отходов (подовой золы) категории РАО при сжигании древесного топлива показала, что вероятность выхода золы с активностью категории РАО близка к нулевому значению при сжигании древесного топлива (дров и отходов древесных) с удельной активностью $A_{\text{уд}} < 100$ Бк/кг и близка к 100% при $A_{\text{уд}} > 500$ Бк/кг по ^{137}Cs .

Оценка риска (вероятности) выхода зольных отходов с уровнем загрязнения по ^{137}Cs , соответствующему категориям РАО, при различных удельных активностях древесного топлива (дров и древесных отходов) выполнена на основании официальных данных, представленных различными ведомства-

ми Республики Беларусь (Минлесхоз, Минздрав, концерн «Беллесбумпром», Гомельский облисполком, РУП «Могилевэнерго»), результатов радиационного контроля древесного топлива (дров, топливной щепы и отходов деревообработки для топливных нужд) и зольных отходов, проведенных ГУ «Беллесрад», а также на основании результатов экспериментальных испытаний, проведенных ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» на котлах Гомельской и Могилевской областей. Результаты натуральных измерений активности древесного топлива и зольных отходов при использовании древесного топлива с загрязненных территорий на котельных установках, представленные различными ведомствами и организациями республики, и оценки на их основании рисков выхода золы уровня РАО соизмеримы с расчетными значениями.

Экспериментальные данные и расчетные исследования показали, что при сжигании древесного топлива с $A_{уд} 740$ Бк/кг по ^{137}Cs вероятность образования подовой золы категории РАО составит более 50%, при $A_{уд} 300$ Бк/кг – менее 30%.

Наиболее приемлемым может быть вариант, ограничивающий содержание ^{137}Cs в древесном топливе уровнем 200 Бк/кг при сжигании в промышленных котельных и мини-ТЭЦ теплопроизводительностью 0.1 МВт и более, так как при этом обеспечивается снижение риска выхода зольных отходов категории РАО до 10% при некотором снижении ресурсов древесного топлива.

Определение объемов древесины, в том числе дров, с различным содержанием ^{137}Cs . По результатам радиационного обследования территории лесного фонда в лесхозах Гомельского и Могилевского государственных производственных лесохозяйственных объединений (ГПЛХО) установлено загрязнение почв ^{137}Cs на площади 926.7 тыс. га и 460.7 тыс. га соответственно. Ограничение уровня удельной активности древесного топлива минимальными значениями содержания ^{137}Cs приведет к заметному снижению древесно-топливных ресурсов на загрязненных лесных территориях Гомельской и Могилевской областей. Наиболее рациональным представляется в данном случае использование топлива с уровнем содержания ^{137}Cs , при котором обеспечивается снижение риска выхода золы категории РАО, при незначительном снижении ресурса древесного топлива в загрязненных районах.

Алгоритм определения объемов древесно-топливных ресурсов на загрязненных территориях в зависимости от содержания в топливе ^{137}Cs изложен ниже. Плотность загрязнения почв ^{137}Cs является объективной характеристикой, а уровень содержания ^{137}Cs в древесных растениях определяется в основном уровнем содержания этого радионуклида в почве. Для характеристики степени накопления ^{137}Cs древесными растениями применяется коэффициент перехода (КП), рассчитываемый как отношение удельной активности древесины к плотности загрязнения почвы. Для определения КП известное среднее значение удельной активности дровяной древесины в каждом лесничестве и зоне радиоактивного загрязнения этого лесничества делится на среднее значение плотности загрязнения почвы в лесничестве в каждой зоне радиоактивного загрязнения: 1–5; 5–15; 15–40 Ки/км².

Полученные значения КП анализировались с учетом предыдущих исследований, проведенных в 2001–2006 гг., а также результатов радиационного мониторинга в лесах, который проводится в системе Минлесхоза на 90 постоянных пунктах наблюдения с 1993 г. КП в зависимости от различных факторов – типов леса, типов лесорастительных условий, характеризующихся богатством и влажностью почв, породным составом насаждений, возрастом в различных лесорастительных регионах – имеет различные значения, поэтому сначала определяется КП для каждого лесничества, затем усредненное значение КП для лесхоза. В итоге для каждого лесхоза, при необходимости – лесничества, можно рассчитать коэффициенты перехода ^{137}Cs из почвы в древесные растения. Установленные для каждого лесхоза (лесничества) КП использовались для определения плотности загрязнения, при которой в дровяной древесине содержание ^{137}Cs не превысит значение 200 Бк/кг.

Для получения данных об объемах древесины с различным уровнем содержания ^{137}Cs определялись плотности загрязнения и площади лесного фонда при этой плотности в тыс. га и в долях (в процентах) от общей площади. Объем древесины с уровнем содержания ^{137}Cs 200 Бк/кг и более рассчитывается для каждого лесничества путем умножения объема ликвидной древесины на рубках главного и промежуточного пользования на долю (процент) площади лесного фонда с определенной плотностью загрязнения.

В результате проведенных расчетов установлено, что в лесхозах Гомельского и Могилевского ГПЛХО заготовка дров с уровнем 200 Бк/кг и менее возможна на площади 2274,5 тыс. га, что составляет 76% от общей площади. Площадь лесного фонда, на которой содержание ^{137}Cs в дровах может превысить 200 Бк/кг, составляет 716,6 тыс. га – 24% от общей площади. Анализ результатов радиационного контроля деловой древесины и дров в 278 загрязненных лесничествах 32 лесхозов за 2006–2008 гг. и за 2009 г. с детализацией по лесничествам показал, что в 7 лесхозах Гомельского ГПЛХО: Ветковском, Ельском, Наровлянском, Хойникском Комаринском, Лельчицком и Чечерском и в 2 лесхозах Могилевского ГПЛХО: Краснопольском и Чериковском среднее значение удельной активности в дровах стабильно превышает уровень в 200 Бк/кг. В среднем, загрязнение дров ^{137}Cs в большинстве регионов Могилевской и Гомельской областей, как правило, не превышает значений удельной активности 300 Бк/кг при плотности загрязнения почв ^{137}Cs от 1 до 5 Ки/км².

Ежегодное количество леса, которое обычно заготавливается в загрязненной зоне (свыше 1 Ки/км²) Могилевской и Гомельской областей, при всех видах рубок, включая выпадение сухостоя, составляет по оценке приблизительно 3,7 млн м³/год. Основной топливный ресурс на загрязненной территории оценивается по объемам рубок дровяного сырья. Размер расчетной лесосеки дровяного сырья в лесхозах Гомельского и Могилевского ГПЛХО на 2010 г. составляет 1660 тыс. м³. В зонах 15–40 Ки/км² расчетная лесосека оценена примерно в 5,5% от суммарной. Результаты обобщенной информации об объемах ликвидной древесины с выделением дров приведены в табл. 1.

Таблица 1. Объем ликвидной древесины в Гомельском ГПЛХО и Могилевском ГПЛХО (2010 г.)

| Наименование ГПЛХО | Объем ликвидной древесины, тыс. м ³ | | | | | |
|-----------------------|--|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------|
| | всего | в том числе дровяной | главное пользование | | промежуточное пользование | |
| | | | всего | в том числе дровяной | всего | в том числе дров |
| Гомельское | 2863.9 | 941.5 | 1797.8 | 387.4 | 1066.1 | 554.1 |
| Могилевское | 1997.8 | 720.0 | 1196.1 | 295.2 | 801.7 | 424.8 |
| Всего | 4861.7 | 1661.5 | 2993.9 | 682.6 | 1867.8 | 978.9 |

Для расчета объемов дровяной древесины в лесхозах Гомельского и Могилевского ГПЛХО с определенным уровнем содержания ¹³⁷Cs в древесине использовались следующие характеристики: плотность загрязнения почв ¹³⁷Cs в каждом квартале леса; содержание ¹³⁷Cs в древесине; возможный объем заготовки древесины в пределах лесничества; распределение территории лесного фонда по плотности загрязнения.

С учетом почвенного загрязнения и коэффициентов перехода ¹³⁷Cs для различных видов почв была проведена оценка потенциала дровяного сырья Гомельского и Могилевского ГПЛХО для следующих градаций содержания ¹³⁷Cs в топливе: ≤ 200 Бк/кг, ≤ 300 Бк/кг, ≤ 740 Бк/кг.

Оценка ресурса дровяной древесины в лесхозах Гомельского и Могилевского ГПЛХО и годовых объемов заготовки потенциально чистой древесины с уровнем содержания ¹³⁷Cs более 200 Бк/кг, включая зону с почвенным загрязнением 15–40 Ки/км², выполненная совместно с Минлесхозом, показала, что потенциальные объемы дровяной древесины в 2010 г. составили: в Гомельском ГПЛХО – 941.5 тыс. м³, в Могилевском ГПЛХО – 720 тыс. м³ (табл. 1). Расчеты по определению объемов заготовки дров с различной удельной активностью (рис. 1) проведены для 21 лесхоза Гомельского и 13 лесхозов Могилевского ГПЛХО.

Анализ результатов показывает, что из прогнозируемого объема заготовки дровяной древесины в 1661.5 тыс. кубометров в Гомельском и Могилевском ГПЛХО в 2010 г. возможна заготовка дров с уровнем содержания ¹³⁷Cs:

200 Бк/кг и менее – 1377.1 тыс. м³, или 83% от общего объема;

300 Бк/кг и менее – 1471.0 тыс. м³, или 88%;

740 Бк/кг и менее – 1581.9 тыс. м³, или 95%;

в диапазоне от 200 до 740 Бк/кг – 204.8 тыс. м³, или 13% от общего объема.

Возможные объемы заготовки дров с уровнем содержания ¹³⁷Cs более 200 Бк/кг составили 284.4 тыс. м³, или 17% от всего объема заготовки на территории лесного фонда Гомельского и Могилевского ГПЛХО в 2010 г. (202.9 тыс. м³, или 21%, и 81.5 тыс. м³, или 11% соответственно).

В 7 лесхозах Гомельского и 2 лесхозах Могилевского ГПЛХО объем дров с уровнем содержания ¹³⁷Cs, превышающим 200 Бк/кг, составил более 40% от общего объема заготовки в 2010 г. (рис. 2).

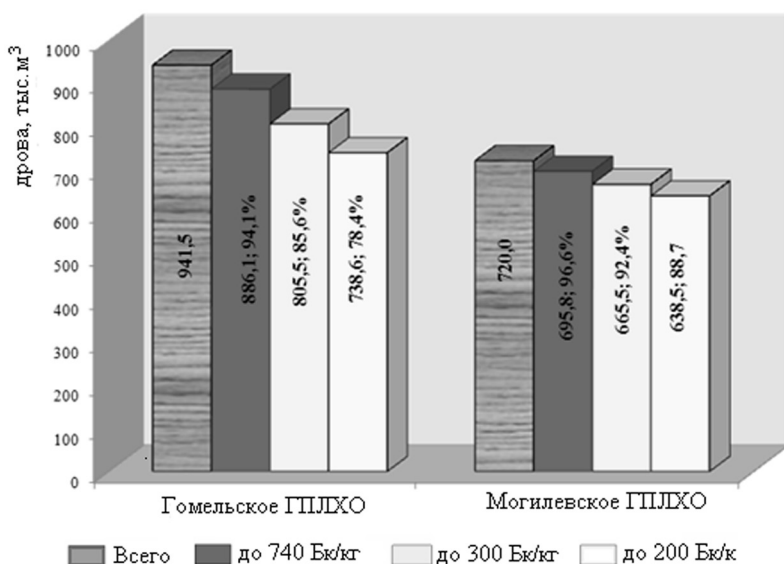


Рис. 1. Возможный объем заготовки дров с различными уровнями содержания ^{137}Cs в лесхозах Гомельского и Могилевского ГПЛХО (2010 г.)

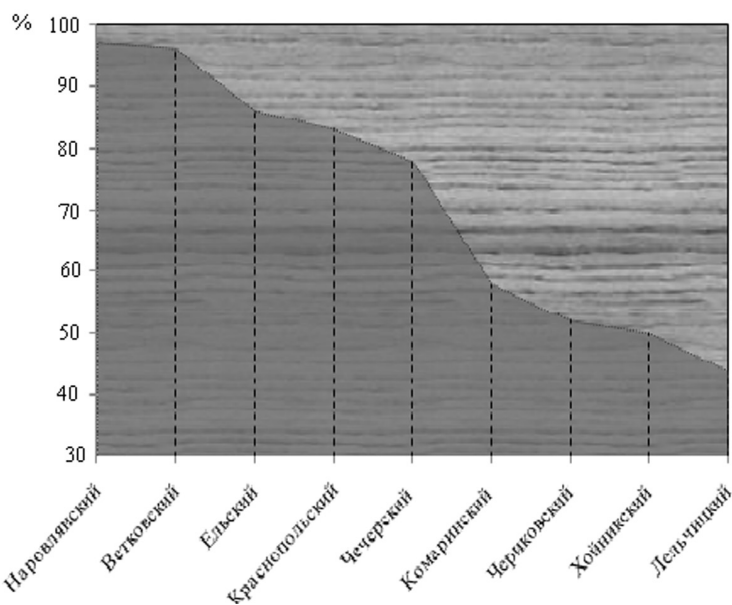


Рис. 2. Лесхозы Гомельского и Могилевского ГПЛХО, в которых доля дров с уровнем содержания ^{137}Cs 200 Бк/кг и более превышает 40% (2010 г.)

Прогноз объема ликвидной древесины на период 2010–2020 гг. Прогноз объема ликвидной древесины на период 2010–2020 гг. рассчитывался с учетом ежегодного прироста древесной массы и постепенного снижения активности ^{137}Cs в древесных растениях в связи с его радиоактивным распадом.

Проведенная оценка объемов дровяной древесины в лесхозах Гомельского и Могилевского ГПЛХО на период 2010–2020 гг. показала, что в 2020 г. суммарный объем дровяного сырья составит 2189 тыс. м³, из них 302.1 тыс. м³ с содержанием ¹³⁷Cs более 200 Бк/кг, или 14% от суммарного ресурса (рис. 3, табл. 2).

Потенциальные объемы дровяной древесины в 2020 г. в Гомельском ГПЛХО составят 1242 тыс. м³, в Могилевском ГПЛХО – 947 тыс. м³, в том числе с уровнем содержания ¹³⁷Cs более 200 Бк/кг – соответственно 214.4 тыс. м³ (17%) и 87.7 тыс. м³ (9%).

Таблица 2. Потенциальные объемы дровяной древесины в лесхозах Гомельского и Могилевского ГПЛХО, в том числе с уровнем содержания ¹³⁷Cs 200 Бк/кг и более, в 2010 и 2020 гг.

| Наименование ГПЛХО | Объем дров в 2010 г., тыс. м ³ | | | Объем дров в 2020 г., тыс. м ³ | | |
|--------------------|---|--|-------------------|---|--|-------------------|
| | всего | в том числе с уровнем содержания ¹³⁷ Cs 200 Бк/кг и более | % от всего объема | всего | в том числе с уровнем содержания ¹³⁷ Cs 200 Бк/кг и более | % от всего объема |
| Гомельское | 942 | 202.9 | 22 | 1242 | 214.4 | 17 |
| Могилевское | 720 | 81.5 | 11 | 947 | 87.7 | 9 |
| Всего | 1662 | 284.4 | 17 | 2189 | 302.1 | 14 |

Данный анализ указывает на тенденцию сохранения значительного древесно-топливного ресурса с уровнем содержанием ¹³⁷Cs более 200 Бк/кг на период до 2020 г.

На базе полученных результатов для котельных установок на древесном топливе теплопроизводительностью от 0.1 МВт и выше был разработан временный контрольный уровень (ВКУ-2008) содержания ¹³⁷Cs в древесном топливе – 300 Бк/кг, который в 2009 г. рекомендациями Минздрава введен для котельных теплопроизводительностью 0.1 МВт и выше.

Министерство лесного хозяйства ввело ограничения на содержание ¹³⁷Cs уровнем менее 200 Бк/кг при поставке дров и древесных отходов для изготовления топлива на промышленные котельные и мини-ТЭЦ теплопроизводительностью 0.1 МВт и более на загрязненных территориях.

В технические условия «Щепа топливная. Технические условия. ТУ ВУ 100145188.003–2009» введены ограничения содержания ¹³⁷Cs уровнем 300 Бк/кг при использовании на мини-ТЭЦ ГПО «Белэнерго».

Отметим, что при оценке риска выхода радиоактивных зольных отходов уровня РАО использовались в основном данные отечественных источников по активности подовой золы при сжигании древесного топлива в традиционном котельно-топочном оборудовании с центробежными аппаратами газоочистки дымовых газов. Ввод в эксплуатацию в последние годы крупных промышленных и энергетических котельных на местных видах топлива (древесная щепа, торф, смесевые композиции) с высокоэффективным котельно-топочным оборудованием, многоступенчатыми системами газоочистки, фильтрацией дымовых газов на последней ступени потребует уточнения оценки риска выхода РАО в золе уноса, а также критериев безопасного содержания ¹³⁷Cs в сжигаемом топливе.

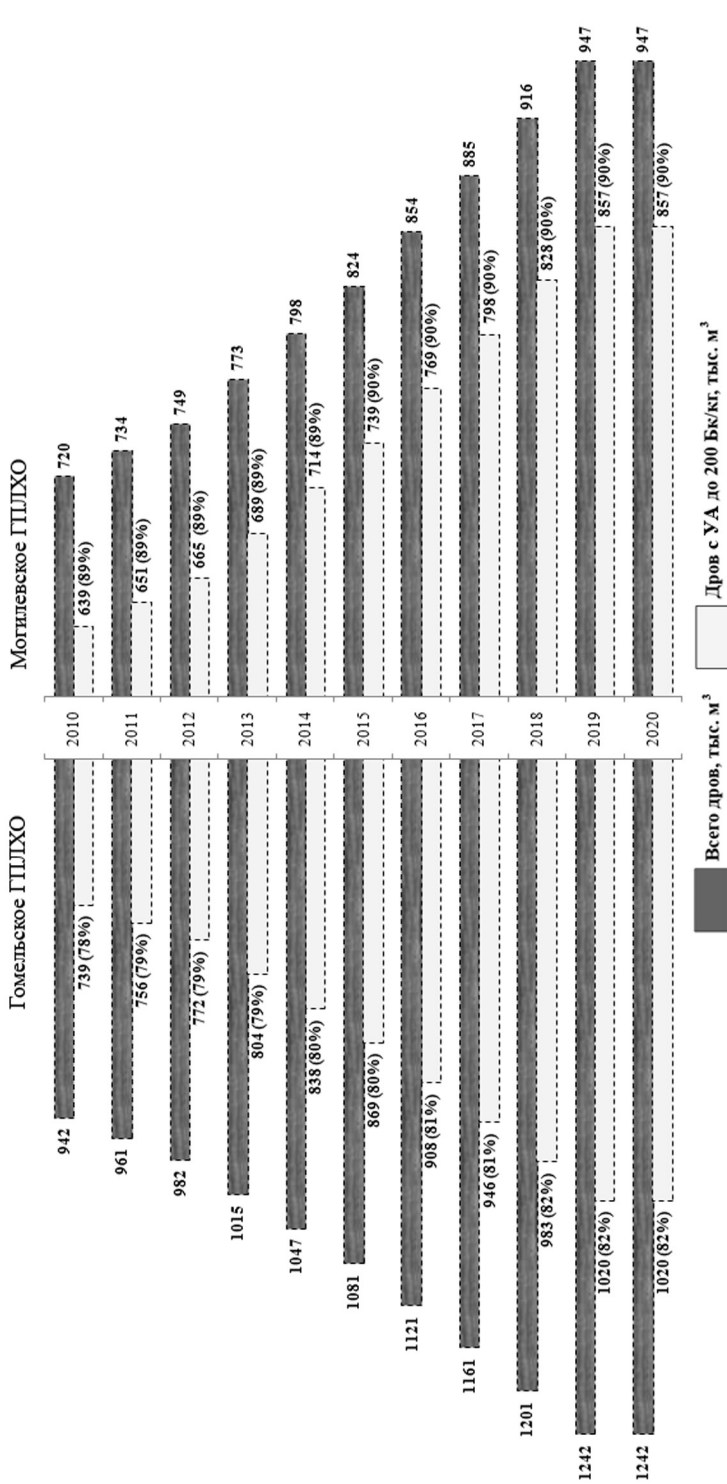


Рис. 3. Прогнозируемые объемы дров в Гомельском и Могилевском ГПЛХО, в том числе с уровнем содержания ¹³⁷Cs менее 200 Бк/кг (2010–2020 гг.)

Литература

- [1] Санитарные правила и положения «Нормы радиационной безопасности (НРБ-2000)»: ГН 2.6.1.8–127–2000, введ. 02.03.2000. Минск: Министерство здравоохранения Республики Беларусь, 2000. 56 с.
- [2] Соловьев В. Н., Гребеньков А. Ж., Плещанков И. Г. и др. // Сахаровские чтения 2008 г.: экологические проблемы 21-го века: Тез. докл. Междунар. науч. конф. Минск, 2008. С. 211.
- [3] Соловьев В. Н., Плещанков И. Г., Левчук А. С. и др. // Сахаровские чтения 2008 г.: экологические проблемы 21-го века: Тез. докл. Междунар. науч. конф. Минск, 2008. С. 212.
- [4] Соловьев В. Н., Жемжуров М. Л., Левчук А. С. и др. // Энергетическая стратегия. 2010. № 1. С. 50.
- [5] Соловьев В. Н., Плещанков И. Г., Кузьмина Н. Д., Левчук А. С. // Вес. НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2011. № 3. С. 79.
- [6] Михалевич А. А., Соловьев В. Н., Хейфец М. Л., Позылова Н. М. // Качество, стандартизация, контроль: теория и практика: Материалы 11-й Междунар. науч.-практ. конф. Ялта, 2011. С. 99.
- [7] Плещанков И. Г., Кузьмина Н. Д., Гайко В. А. и др. // Качество, стандартизация, контроль: теория и практика: Материалы 11-й Междунар. науч.-практ. конф. Ялта, 2011. С. 128.
- [8] Соловьев В. Н., Плещанков И. Г., Кузьмина Н. Д. и др. // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Тез. докл. IX Междунар. науч.-техн. конф. Гродно, 2011. С. 96.
- [9] Соловьев В. Н. // Надежность и безопасность магистрального трубопроводного транспорта: Сб. науч. тр. VII Междунар. науч.-техн. конф. Новополоцк, 2011. С. 258.

ОСОБЕННОСТИ СЖИГАНИЯ ТВЕРДОГО БИОТОПЛИВА В ТОПКЕ С КИПЯЩИМ СЛОЕМ ПРОМЫШЛЕННОГО МАСШТАБА

Е. А. Пицуха

ОАО «Белоозерский энергомеханический завод»,
Беларусь, 225215, г. Белоозерск, ул. Заводская, 1,
e-mail: pit.ea@mail.ru

Реферат: проведено комплексное исследование сжигания твердых топлив биологического происхождения – щепы и торфа в кипящем слое топочного устройства промышленного масштаба. Установлено влияние скорости фильтрации, температуры и доли первичного дутьевого воздуха, коэффициента рециркуляции отходящих газов, массового соотношения щепы и фрезерного торфа в топливной смеси, высоты слоя песка на гидродинамику и температурный режим кипящего слоя.

Ключевые слова: кипящий слой, скорость начала псевдооживления, скорость фильтрации, кварцевый песок, твердое биотопливо, газораспределительная решетка.

Твердые топлива биологического происхождения являются одними из основных видов альтернативных и местных энергоносителей. Наиболее распространенными в Беларуси являются древесное топливо и фрезерный торф. Данные топлива имеют, как правило, повышенное содержание влаги, сравнительно низкую теплоту сгорания и изменяющийся полифракционный состав. Для сжигания твердого биотоплива сейчас в основном применяются котлы, оснащенные топочными устройствами с неподвижным слоем, несколько реже используются топки с псевдооживленным (кипящим) слоем.

Топки с псевдооживленным слоем для сжигания низкокалорийных твердых топлив относятся к наиболее универсальным по топливу топочным устройствам. Характерная мощность котлов, оснащенных такими топками, составляет от 5 до 25 МВт [1–3]. Топки кипящего слоя позволяют сжигать твердое биотопливо довольно в широком диапазоне таких его характеристик, как влажность, фракционный состав, низшая теплота сгорания. Это имеет большое значение для практики, поскольку в течение года характеристики топлива заметно изменяются. На рис. 1 представлены несколько примеров показателей (рабочей влажности и зольности) щепы и фрезерного торфа, используемых в течение года на ТЭЦ и торфопредприятиях. Для щепы рабочая влажность топлива (W^p) обычно изменяется в диапазоне 35–50%, что соответствует низшей теплоте сгорания $Q_{\text{н}}^p \approx 2000\text{--}2600$ ккал/кг. Влажность фрезерного торфа несколько выше: $W^p = 43\text{--}52\%$, $Q_{\text{н}}^p \approx 1800\text{--}2400$ ккал/кг.

Фракционный состав фрезерного торфа, как видно из рис. 2, в зависимости от времени отбора проб также может различаться. Например, проба торфа, согласно рис. 2, а, содержит 77% частиц, имеющих фракцию 0–1 мм, а на рис. 1, б – 63%.

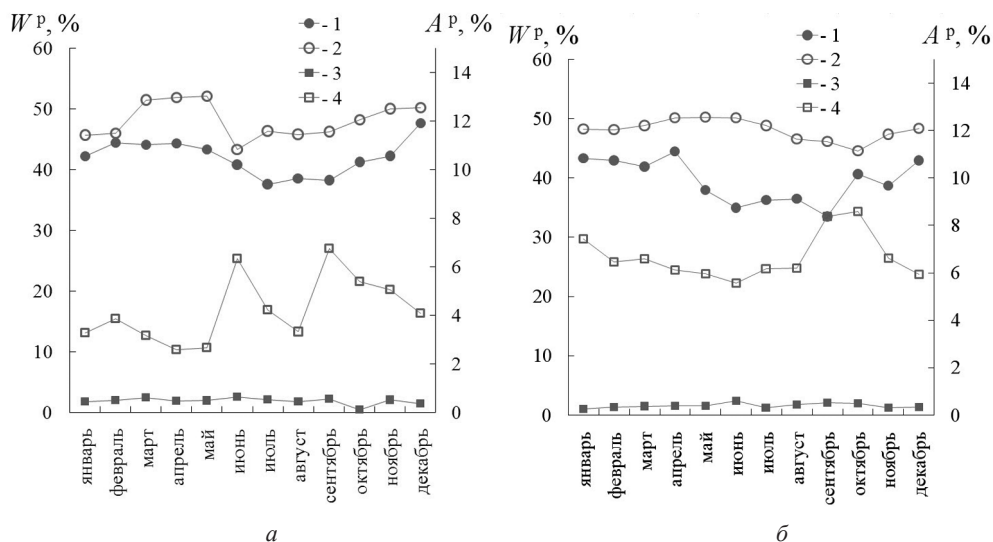


Рис. 1. Рабочая влажность и зольность щепы, фрезерного торфа, сжигаемых на Белорусской ГРЭС (а), Пинской мини-ТЭЦ (б, кривые 1, 3), торфопредприятии ОАО «ТБЗ Дитва» (б, кривые 2, 4), в течение 2012 г.: 1 – рабочая влажность (W^p) щепы; 2 – рабочая влажность (W^p) фрезерного торфа; 3 – зольность (A^p) щепы; 4 – зольность (A^p) фрезерного торфа

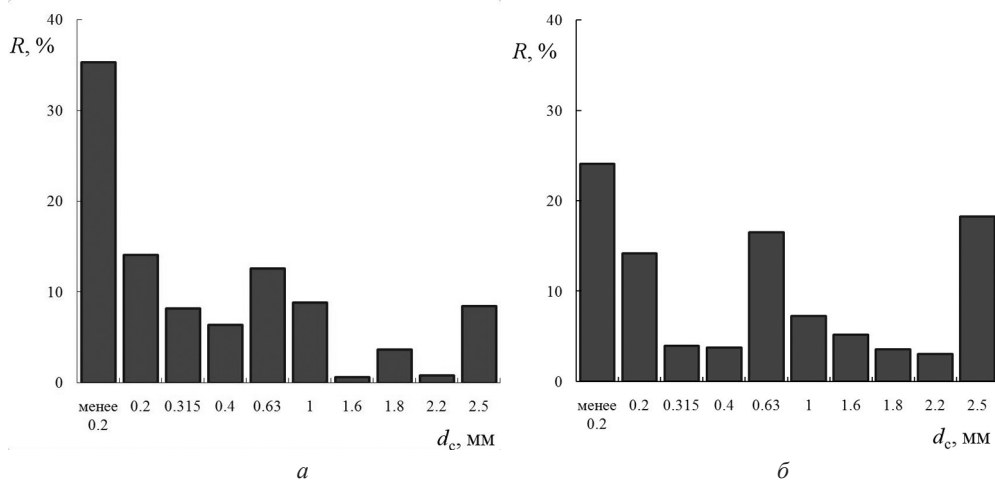


Рис. 2. Характерный фракционный состав фрезерного торфа, сжигаемого на Белорусской ГРЭС (отбор проб (а, б) произведен в разное время, максимальный размер частиц не превышал 4 мм); R – %-ное содержание частиц, d_c – размер ячейки сита, мм

Наибольшую сложность представляет сжигание твердого мелкофракционного биотоплива повышенной влажности – 45–55%. Такую влажность имеет топливо в зимний (отопительный) период. Трудности сжигания мелкого топлива повышенной влажности связаны с устойчивостью и целостностью слоя из-за выноса частиц, если сжигание осуществляется в неподвижном слое, и повышенным временем индукции (период до воспламенения). Несмотря на

то что элементарный состав торфа и древесины очень близок, более заметна разница в выходе летучих веществ, фрезерный торф, как показывает практика, является топливом, более сложным для сжигания, чем щепа. Это объясняется, по-видимому, более низкой теплотой сгорания торфа при одной и той же влажности вследствие повышенной зольности и отсутствием крупных частиц во фрезерном торфе (рис. 2), наличие которых могло бы стабилизировать тепловыделение в слое.

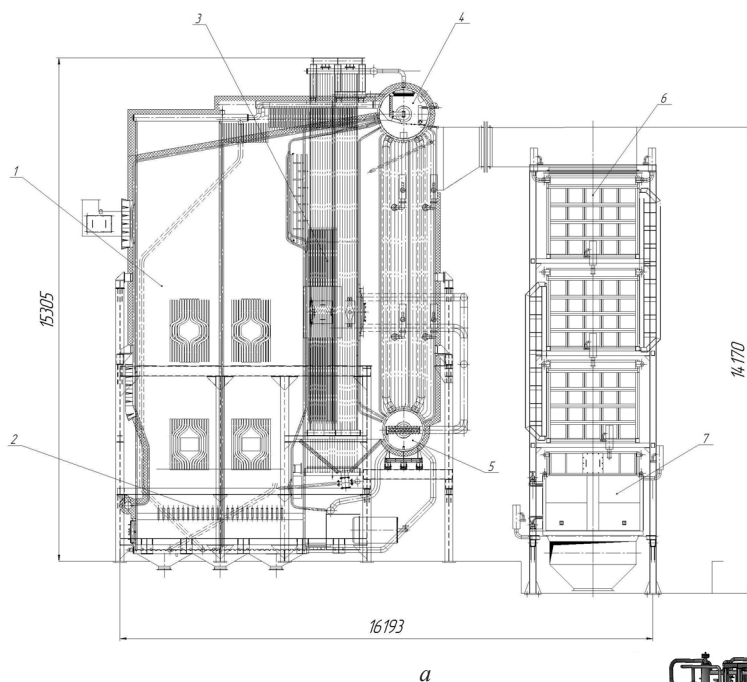
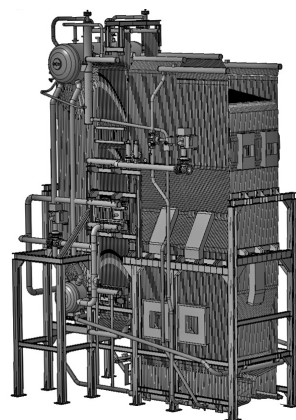


Рис. 3. Эскиз (а) и 3D-модель (б) котла Е-30-3,9-440ДФ: 1 – топка; 2 – газораспределительная решетка; 3 – двухступенчатый пароперегреватель; 4 – барабан верхний; 5 – барабан нижний; 6 – двухступенчатый воздухоподогреватель; 7 – экономайзер

Изучение сжигания древесного топлива (щепы) и торфа выполнялось на опытно-экспериментальном образце парового котла Е-30-3,9-440ДФ (изготовитель – Белоозерский энергомеханический завод) номинальной паропроизводительностью 30 т/ч (22.5 МВт), установленного на Белорусской ГРЭС (рис. 3).

Котел оснащен топочным устройством низкотемпературного кипящего слоя (НТКС), имеющим беспровальную колпачковую газораспределительную решетку с живым сечением 0.74% и площадью зеркала горения 11.1 м² (рис. 4). В качестве инертного наполнителя исполь-



б

зован кварцевый песок, имеющий средний размер частиц 1.3 мм (насыпная плотность – 1540 кг/м³, скорость начала псевдоожигения [4] при температуре 850 °С – 0.51 м/с). Следует отметить, что в процессе работы кварцевый песок несколько измельчался, после первых 10 суток работы средний размер песка составил 1.06 мм (скорость начала псевдоожигения – 0.37 м/с). Высота слоя песка над горизонтальными площадками колпачков в неподвижном состоянии (h_b) составляла 350, 450 и 550 мм.

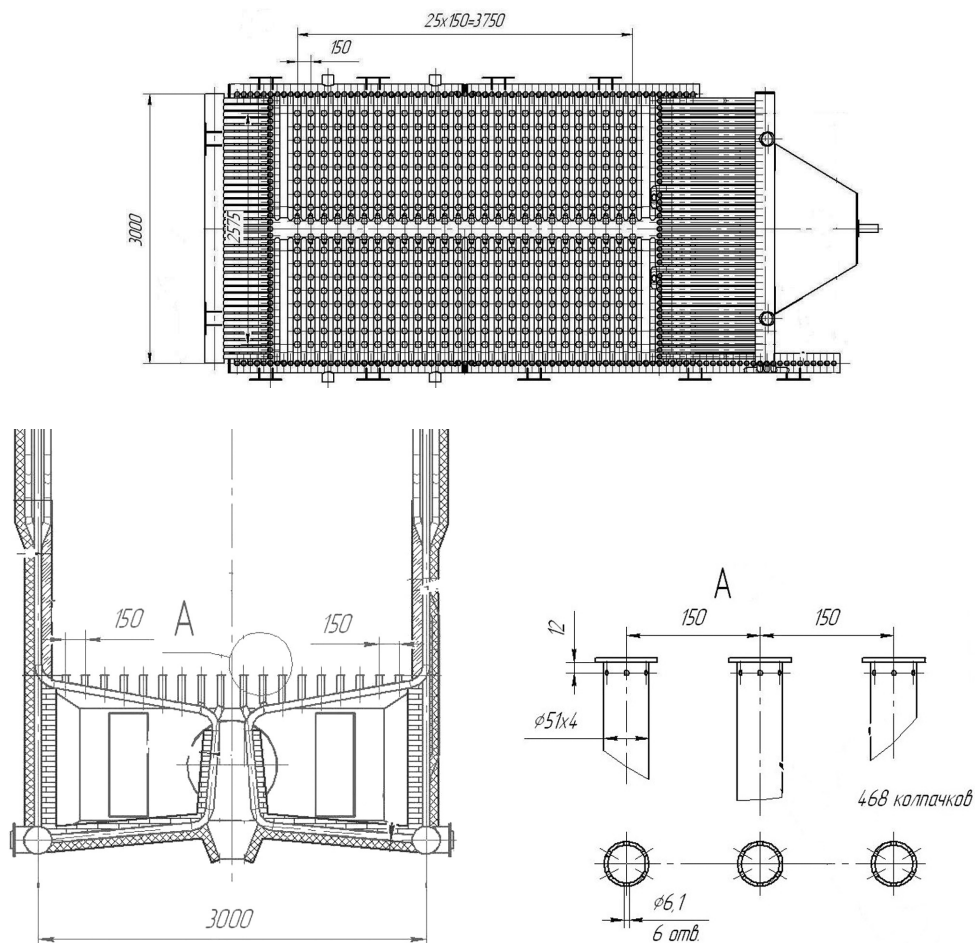


Рис. 4. Эскиз газораспределительной решетки

Основное внимание было уделено изучению режимов сжигания при мощности котла, близкой к минимальной (50% от номинального значения) и изменении ее в диапазоне 15–20 т/ч (тепловое напряжение зеркала горения $q_R = 1.2–1.6$ МВт/м²). Такие режимы представляют значительный интерес для конструирования и эксплуатации топок НТКС. Их исследование позволяет установить наименьшую скорость фильтрации, при которой обеспечивается качественное псевдоожигение по всей площади газораспределителя и равномер-

ная, без значительных перекосов, температура слоя в диапазоне 800–900 °С. Было опробовано сжигание щепы, имеющей рабочую влажность $W^p = 41\text{--}48\%$ (низшая теплота сгорания $Q_n^p \approx 2100\text{--}2400$ ккал/кг, зольность $A^p = 0.3\text{--}0.6\%$), торфа ($W^p = 48\text{--}52\%$, $Q_n^p \approx 1900\text{--}2200$ ккал/кг, $A^p = 3\text{--}5.5\%$) и смесей этих топлив с массовым содержанием торфа 0–80%. Доля первичного воздуха (воздух, подаваемый под газораспределительную решетку) принималась 50–70%. Коэффициент избытка воздуха на выходе топки составлял $\alpha = 1.32\text{--}1.6$.

Изучено влияние скорости фильтрации на качество псевдоожижения. На рис. 5 приведены фотографии слоя при скорости фильтрации 0.75; 0.85 и 0.95 м/с. Высота слоя в неподвижном состоянии на снимках одинакова и составляет 550 мм над горизонтальной площадкой колпачка. При скорости фильтрации 0.75 м/с между областями выхода характерных для кипящего слоя газовых пузырей наблюдаются малоподвижные зоны песка, на поверхности которых скапливается подаваемое топливо, не проникая в объем слоя (рис. 5, а).

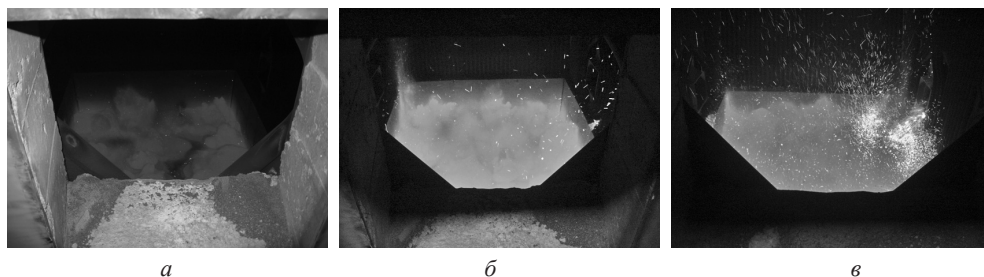


Рис. 5. Фотографии псевдоожиженного слоя при высоте слоя 550 мм и различной скорости фильтрации: а – 0.75 м/с; б – 0.85 м/с; в – 0.95 м/с

Для контроля температуры слоя в четырех угловых точках над газораспределителем были установлены термопары. Снижение скорости фильтрации, очевидно, вызванное отсутствием перемешивания инерта, приводило к падению температуры в одном из углов топки (рис. 6). Последующие осмотры (примерно через 15 мин после снижения скорости) выявляли наличие в рассматриваемой области спека размером примерно 300 мм, который разрушался при увеличении скорости фильтрации. С ее увеличением малоподвижные зоны полностью исчезают, возникают сильные циркуляционные вихри, вызываемые пузырями, и частицы топлива вовлекаются в движение в объеме слоя (рис. 5, б, в).

Фактическая минимальная скорость фильтрации, при которой отсутствуют локальные снижения температуры слоя в диапазоне высоты неподвижного слоя 350–550 мм, составляет примерно 0.85 м/с, что практически в 2 раза выше скорости начала псевдоожижения.

Исследовано влияние рециркуляции отходящих газов, подаваемых под слой топлива (коэффициент рециркуляции составлял $r = 0\text{--}0.2$). Установлено, что рост рециркуляции приводил к снижению температуры слоя. Скорость снижения температуры при максимальной рециркуляции и высоте слоя 550 мм составляла примерно 10 °С/мин при паропроизводительности котла 15–20 т/ч.

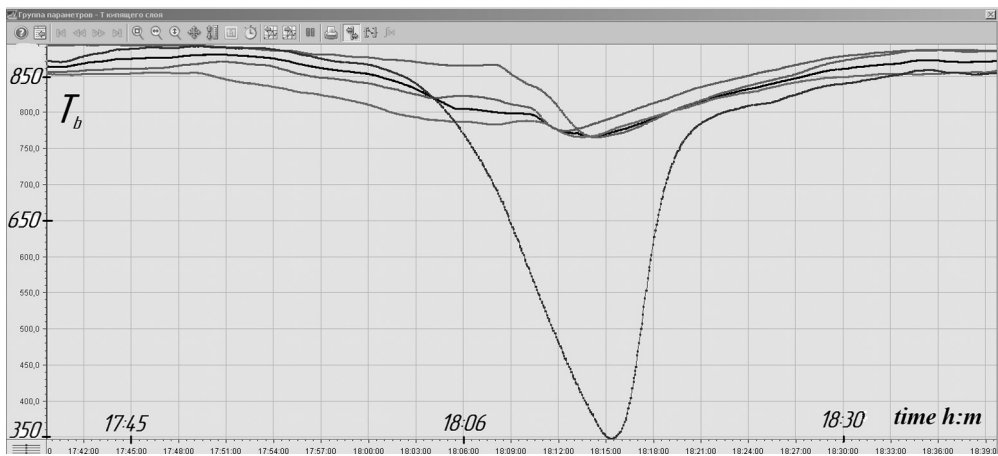


Рис. 6. Динамика изменения температуры кипящего слоя (T_b), °С

Температура первичного дутьевого воздуха изменялась в диапазоне 60–180 °С. Увеличение температуры дутьевого воздуха до максимального значения при одинаковых условиях приводило к росту температуры слоя примерно на 40–60 °С.

Практический интерес также представляет изменение высоты слоя и фракционного состава кварцевого песка на газораспределителе в процессе эксплуатации. Начальная высота слоя песка (примерно 550 мм) за два месяца работы котла не изменилась, что, вероятно, связано с восполнением частиц из золы топлива. Как отмечалось выше, средний размер частиц исходного загруженного кварцевого песка составлял 1.3 мм (рис. 7, а).

В процессе работы в результате истирания песок несколько измельчался. После 76 сут работы средний размер частиц уменьшился до 0.62 мм (рис. 7, б). Песок, отобранный из топки после некоторого периода работы котла, содержит небольшое количество частиц размером свыше 1.8 мм, представляющих собой агломераты из частично расплавленных мелких частиц (рис. 7, в, г). Это свидетельствует, вероятно, о существовании локальных областей в кипящем слое, где температура достигает точки плавления кварцевого песка (~ 1280 °С). Отсутствие в песке фракций размером менее 0.25 мм объясняется их выносом из слоя.

Анализ уноса твердых частиц из топки, отобранных из сборного бункера электрофильтра, установленного за котлом (степень улавливания твердых частиц – 99.8%), и застойных зон газового тракта котла (рис. 9), сравнение его с расчетными значениями, полученными на основании формулы Тодеса, показывает, что фактический средний размер уносимых частиц несколько выше (примерно на 20–30%) расчетных величин [4]. Причиной этого может быть форма частиц, которая в целом отличается от сферической, а также выбросы и унос пакетов частиц за счет схлопывания газовых пузырей.

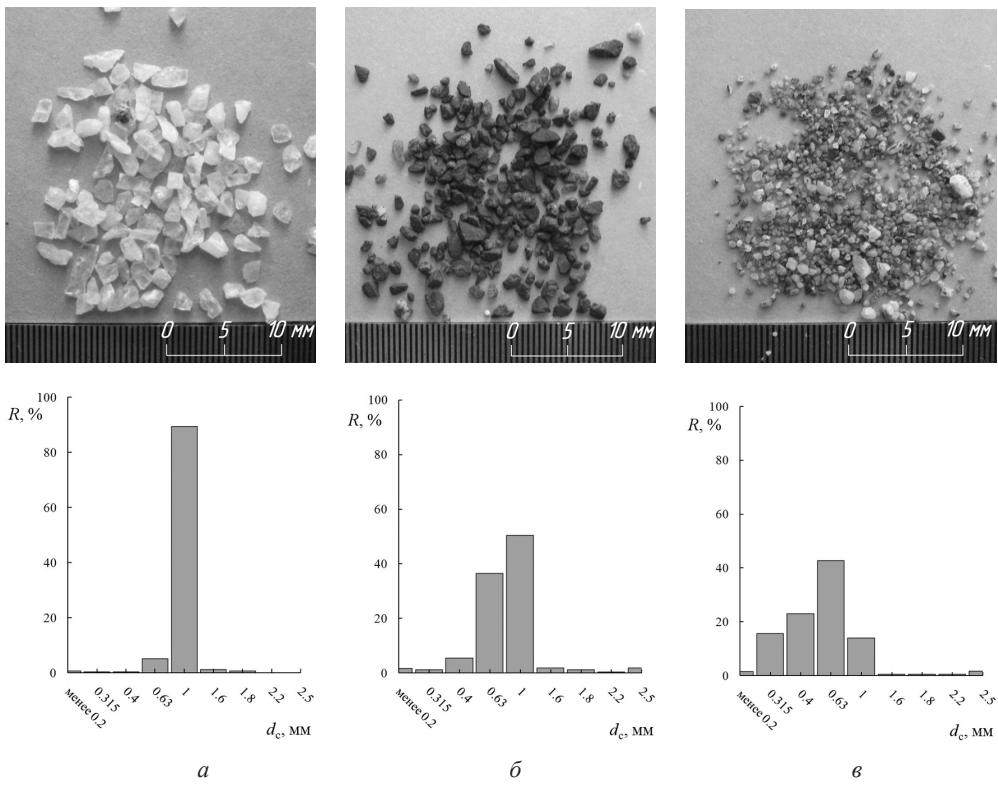


Рис. 7. Фотографии и фракционный состав кварцевого песка газораспределителя топки котла Е-30-3,9-440ДФ: *а* – исходный кварцевый песок; *б* – кварцевый песок после 10 сут работы; *в* – после 42 сут работы

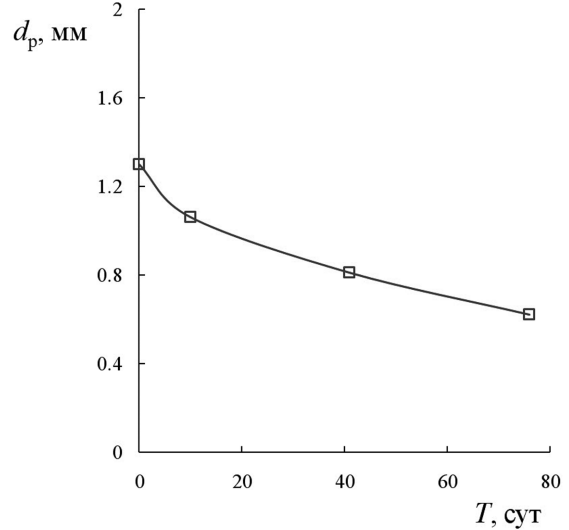


Рис. 8. Динамика изменения среднего размера частицы d_p кварцевого песка в кипящем слое

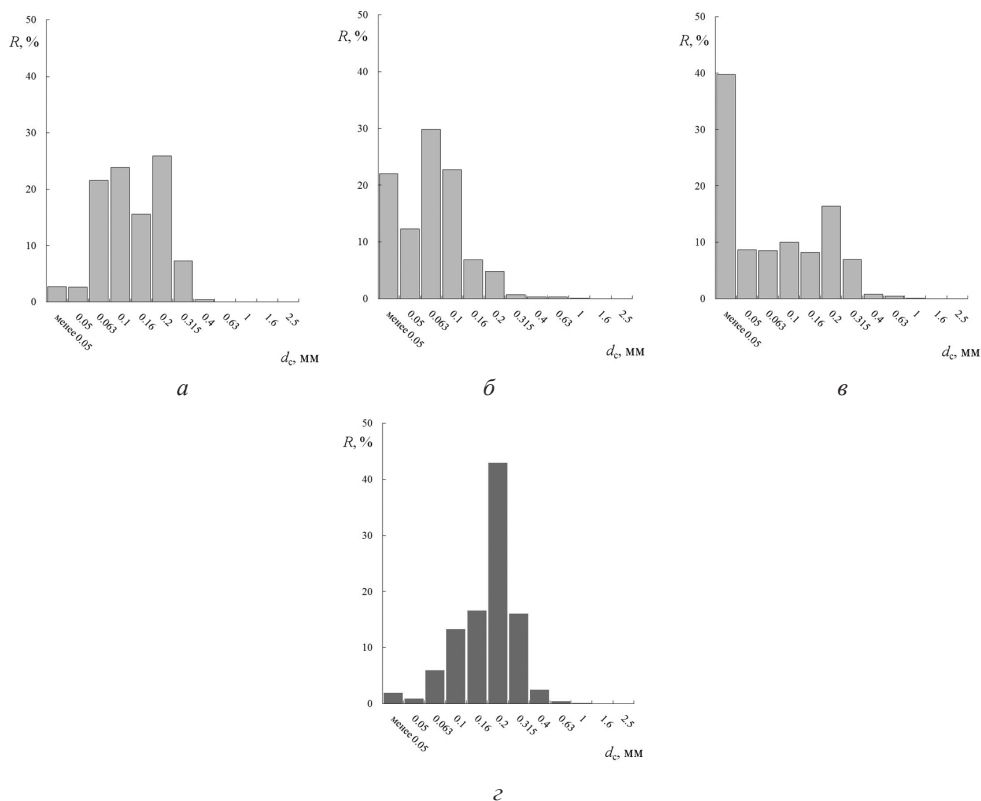


Рис. 9. Фракционный состав твердых частиц из электрофильтра (а, б, в) и газового тракта котла (г) при сжигании: а, г – щепы; б – смеси щепы (30% по массе) и фрезерного торфа; в – фрезерного торфа

Установлено, что изменение начальной высоты слоя в диапазоне 350–550 мм при скорости фильтрации от ≈ 1.0 до 1.4 м/с и температуре слоя 820–880 °С слабо влияет на гидравлическое сопротивление системы газораспределительная решетка–слой (рис. 10). В автоматической системе управления (АСУ) рассматриваемого котла для контроля и регулирования уровня слоя кварцевого песка использовалась зависимость, связывающая высоту слоя, массовый расход первичного воздуха и перепад давлений системы газораспределительная решетка–слой. Выполненные эксперименты показали, что осуществить точное измерение высоты слоя и, соответственно, качественное ее регулирование при использовании такой методики затруднительно, особенно при скорости фильтрации выше 1 м/с. Возможно, это связано с особенностями взаимодействия газораспределителя со слоем в условиях интенсивного псевдооживления и сравнительно небольшой высоты слоя. Отношение высоты слоя к условному диаметру решетки составляло 0.11–0.17.

Сжигание щепы и смеси «щепа–фрезерный торф» при массовом содержании фрезерного торфа 0–80% показало устойчивое горение топлива при рабочей влажности 41–52%. Концентрация оксидов азота (NO_x) в отходящих газах

изменялась в диапазоне $C_{\text{NOx}} = 80\text{--}250 \text{ мг/м}^3$, что значительно ниже предельного значения (500 мг/м^3), регламентированного стандартом СТБ 1626 [5, 6]. Температура кипящего слоя в диапазоне $800\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ поддавалась целенаправленной регулировке за счет изменения доли газов рециркуляции, доли первичного воздуха и его температуры (в пределах $60\text{--}180 \text{ }^\circ\text{C}$). С увеличением содержания мелких фракций в топливной смеси температура слоя несколько снижалась. Например, при увеличении содержания фрезерного торфа в смеси до $70\text{--}80\%$ температура слоя по сравнению с чистой щепой снижалась на $30\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$. Этот факт объясняется уменьшением тепловыделения в слое из-за выноса мелких частиц и выгорания их в надслоевом пространстве топки. При сжигании лишь фрезерного торфа температура слоя, как правило, составляла $800\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$. Эпизодически фиксировалось уменьшение температуры слоя до $700\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}$, которую не удавалось повысить за счет увеличения температуры первичного воздуха. Снижение температуры слоя было, вероятно, связано как с повышением влажности торфа свыше 52% , так и увеличением в нем доли мелких фракций.

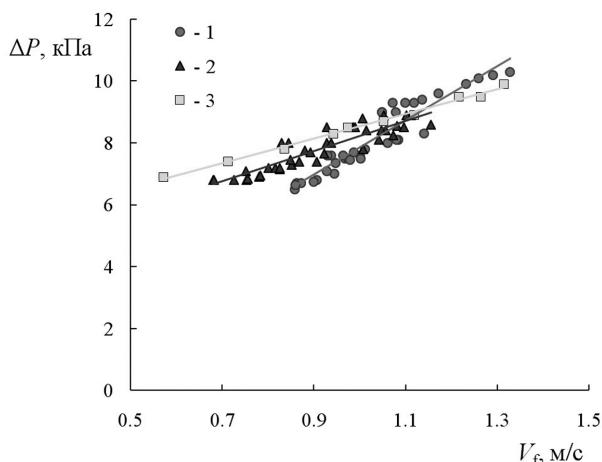


Рис. 10. Зависимость перепада давления системы газораспределительная решетка–слой от скорости фильтрации ($T_b = 850 \pm 30 \text{ }^\circ\text{C}$). Высота слоя в неподвижном состоянии (h_b): 1 – 350 мм; 2 – 450 мм; 3 – 550 мм

Основные выводы:

1. Установлено, что минимальная скорость фильтрации, при которой отсутствуют области с локальным снижением температуры кипящего слоя, в $1,7\text{--}2,3$ раза превышает скорость начала псевдооживления.

2. Добавление древесной щепы, имеющей большее количество крупных фракций, к фрезерному торфу в количестве 20% по массе и выше позволяет стабильно без неконтролируемого снижения управлять температурой кипящего слоя в характерном для топек НТКС диапазоне $800\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$. Долю первичного воздуха для обеспечения этого температурного уровня рекомендуется принимать $55\text{--}65\%$.

3. Температура кипящего слоя в диапазоне 800–900 °С поддавалась целенаправленной регулировке за счет изменения доли газов рециркуляции, доли первичного воздуха и его температуры (в пределах 60–180 °С).

Обозначения

A^p – зольность топлива на рабочую массу, %; C_{NOx} – концентрация оксидов азота, мг/нм³; d_c – размер ячейки сита, мм; d_p – размер частицы, мм; h_b – высота кипящего слоя, мм; ΔP – перепад давления, кПа; Q_n^p – низшая теплота сгорания, ккал/кг; q_R – тепловое напряжение зеркала горения, МВт/м²; R – содержание отдельной фракции, %; r – коэффициент рециркуляции отходящих газов; T – наработка котла, сутки; T_b – температура кипящего слоя, °С; V_f – скорость фильтрации, м/с; W^p – рабочая влажность топлива, %; α – коэффициент избытка воздуха за топкой.

Индексы: нижние: b – слой; c – ячейка; f – газ; NOx – оксиды азота; p – частица; R – зеркало горения; n – низшая; верхние: p – рабочая масса.

Литература

- [1] Бородуля В. А., Виноградов Л. М. Сжигание твердого топлива в псевдоожиженном слое. Минск: Наука и техника, 1980. 190 с.
- [2] Nussbaumer T. // Energy and Fuels. 2003. N 17. P. 1510.
- [3] Biomass Combined Heat and Power. Catalog of Technologies. 2007. 123 p. – Режим доступа: http://www.epa.gov/chp/documents/biomass_chp_catalog.pdf. – Дата доступа: 25.08.2013.
- [4] Расчеты аппаратов кипящего слоя. Справочник // Под ред. И. П. Мухленова, Б. С. Сажина, В. Ф. Фролова. Л.: Химия, 1986. 352 с.
- [5] Установки котельные. Установки, работающие на газообразном, жидком и твердом топливе. Нормы выбросов загрязняющих веществ: СТБ 1626.1–2006, введ. 19.04.2006 // Госстандарт РБ, Минск, 2006. 8 с.
- [6] Установки котельные. Установки, работающие на биомассе. Нормы выбросов загрязняющих веществ: СТБ 1626.2–2006, введ. 19.04.2006 // Госстандарт РБ, Минск, 2006. 3 с.

МОДИФИКАЦИЯ СМЕСИ БУРОГО УГЛЯ С НЕФТЕОТХОДОМ КАК СПОСОБ ВЛИЯНИЯ НА ВЫХОД И КАЧЕСТВО ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА

В. В. Симонова, А. С. Шатковский, В. Ю. Вишневецкий, Т. Г. Шендрик

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко
НАН Украины, Украина, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70,
e-mail: t_shen@rambler.ru*

***Реферат:** химическая модификация смеси бурого угля и нефтяных отходов различного происхождения хлоридом железа и нитратом аммония позволяет получать при их совместном термоллизе жидкие продукты ценного компонентного состава.*

***Ключевые слова:** бурый уголь, модификация, отход, сотермолиз, жидкие продукты.*

Термолиз смеси бурого угля (БУ) Александрийского месторождения (Украина) с нефтеотходами позволяет получать наряду с твердыми (карбонизаты, сорбенты) и газообразными продуктами (горючие газы) смесь жидких углеводородов различного состава, которые могут рассматриваться в качестве компонентов моторных и котельных топлив. Этот относительно простой способ получения жидких продуктов может быть эффективен в рамках комплексной термохимической переработки дешевых бурых углей и нефтяных отходов различного происхождения, что позволит, с одной стороны, снизить дефицит жидких энергоносителей, с другой – утилизировать определенные виды углеродсодержащих отходов. Если делать акцент на получении жидких продуктов, то можно использовать различные приемы, позволяющие повысить их выход и изменить состав. Одним из таких приемов является модификация исходного углеродсодержащего сырья различными реагентами [1, 2], в том числе относительно дешевыми солями.

Цель исследования – установить влияние модификации смеси бурого угля и нефтеотхода хлоридом железа и нитратом аммония на выход и состав жидких продуктов, образующихся при термической соконверсии сырья.

Экспериментальная часть

В работе использовали бурый уголь Константиновского разреза Александрийского месторождения с характеристикой (%): влажность аналитическая W^a 12.4; зольность, на сухое вещество A^d 1.3; выход летучих V^{daf} 57.6; элементный состав органической массы, %, на сухое беззольное топливо (daf): С 70.4; Н 6.0; N 2.0; S 3.8; O 17.8.

Исследовали термолиз БУ в смеси со смывочным нефтяным отходом Мариупольского порта (СНО_М) со следующими характеристиками: содержание фракций (%): бензиновой – 0; керосиновой – 25; солярной – 34, высокомолекулярные вещества с температурой кипения ≥ 360 °С – 41, а также с нефтяным

отходом Новозолотаревской промывочно-пропарочной станции (ст. Попасная Луганской обл.) ($\text{CHO}_{\text{HЗ}}$), имеющим следующий элементный состав (% *daf*): С 82.4; Н 12.5; S 1.5; N + O 0.4.

Смеси уголь–нефтеотход готовили смешиванием угля с заданным количеством нефтеотхода при комнатной температуре до получения однородной массы. Химические модификаторы вводили в уголь методом импрегнирования.

Термогравиметрические исследования проводили с использованием дериватографа STA RT 1600 фирмы LINSEIS (Германия). Условия измерений: термопрограммируемое нагревание образца (50 мг) – от 20 до 600 °С со скоростью 10 град/мин в атмосфере аргона.

ИК спектры образцов регистрировали в диапазоне волновых чисел $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ прибором Specord 75 IR в таблетках с KBr (99.5%) – образец (0.5%). Отнесение полос приведено на основании работ [3, 4].

^1H ЯМР спектры жидких продуктов регистрировали на спектрометре «Avance II 400 МГц» фирмы BRUKER. В качестве стандарта использовали тетраметилсилан (ТМС). Интерпретацию ЯМР-спектров проводили по значениям химических сдвигов (δ , м. д.) согласно [5, 6], оценку доли ароматических и алифатических протонов – сравнением интегральных интенсивностей соответствующих сигналов в ЯМР спектрах.

С помощью метода дифференциального термического анализа (ДТА) изучено влияние ряда неорганических солей на выход парогазовых продуктов при термодеструкции смеси БУ – CHO (табл. 1).

Таблица 1. Суммарный выход жидких продуктов и газов из модифицированных смесей БУ (50%) – $\text{CHO}_{\text{HЗ}}$ (50%) при неизотермическом нагревании (10 град/мин)

| Образец | Температура, °С | | | | |
|---|-----------------|------|------|------|------|
| | 200 | 300 | 400 | 450 | 500 |
| Без модификатора | 8.7 | 16.8 | 41.8 | 59.7 | 62.2 |
| 0.1 ммоль/г FeCl_3 | 12.2 | 20.4 | 44.4 | 59.7 | 62.7 |
| 0.1 ммоль/г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 10.7 | 18.9 | 40.3 | 56.1 | 59.2 |
| 0.1 ммоль/г KMnO_4 | 10.7 | 18.4 | 43.9 | 57.6 | 59.7 |
| 0.1 ммоль/г NH_4NO_3 | 13.0 | 20.6 | 44.6 | 57.9 | 60.4 |
| 0.2 ммоль/г NH_4NO_3 | 11.7 | 20.8 | 49.4 | 60.6 | 62.7 |
| 0.4 ммоль/г NH_4NO_3 | 11.1 | 20.3 | 42.7 | 56.0 | 58.5 |
| 0.6 ммоль/г NH_4NO_3 | 12.5 | 21.2 | 40.1 | 54.4 | 55.9 |

Модификация смеси БУ – $\text{CHO}_{\text{HЗ}}$ указанными веществами приводит к снижению ее термостабильности, поэтому образование парогазовых продуктов при термодеструкции смеси начинается при более низких температурах [7]. Для интенсификации образования жидких продуктов из смеси особенно важен температурный интервал 300–500 °С, в котором происходит как основное термическое разложение органических компонентов смеси, так и их взаимодействие, в результате чего образуется наибольшее количество жидких про-

дуктов. Среди испытанных веществ наиболее эффективными реагентами-модификаторами оказались хлорид железа и нитрат аммония, тогда как KMnO_4 , $\text{Cu}(\text{Ac})_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ мало влияют (табл. 1) на выход жидких продуктов и газов.

Была проведена термохимическая конверсия смесей БУ – СНО_M и БУ – СНО_M – FeCl_3 нагреванием (10 град/мин) до температур 300 и 400 °С с последующей изотермической выдержкой 1 ч (табл. 2). Модификация смесей хлорным железом увеличивает выход жидких продуктов, максимально при 400 °С (от 23.3 до 26.6%), возрастает и выход твердых продуктов термоллиза (ТПТ). Выходы газа и пирогенетической воды при этом снижаются.

Таблица 2. Выход продуктов из смесей БУ (70%) – СНО_M (30%), модифицированных FeCl_3 (100 мг/г)

| Исходная смесь | t , °С | Вода, % | Смола, % | ТПТ, % | Газ, % |
|---------------------------------------|----------|---------|----------|--------|--------|
| БУ – СНО_M | 300 | 25.1 | 19.2 | 38.0 | 17.7 |
| БУ – СНО_M – FeCl_3 | 300 | 23.7 | 22.0 | 41.0 | 13.3 |
| БУ – СНО_M | 400 | 25.1 | 23.3 | 33.4 | 18.2 |
| БУ – СНО_M – FeCl_3 | 400 | 23.6 | 26.6 | 37.5 | 13.3 |

Жидкие продукты термоллиза смесей БУ – СНО_M и БУ – СНО_M – FeCl_3 изучены методом ДТА. Потеря массы при нагревании исследуемых образцов осуществляется за счет испарения индивидуальных органических веществ и частичного разложения. При этом протекают процессы полимеризации и конденсации компонентов жидких продуктов, о чем свидетельствует наличие остаточной массы образцов, варьирующейся в пределах 6–38% (табл. 3). Причем жидкие продукты, полученные из смеси без модификатора, характеризуются низким выходом остаточной массы (5–8%), а из смеси с модификатором – более высоким: 13 и 38% для температур конверсии 300 и 400 °С соответственно (табл. 3).

Таблица 3. Результаты ДТА жидких продуктов, полученных при термоллизе смесей БУ – СНО_M и БУ – СНО_M – FeCl_3

| Смесь | Условия термоллиза | t_n , °С | t_k , °С | Δt , °С | t_{max} , °С | V_{max} , мг/г·с | Δm_{600} , % |
|---------------------------------------|--------------------|------------|------------|-----------------|----------------|--------------------|----------------------|
| БУ – СНО_M | 300 °С, 1 ч | 13 | 40 | 12 | 30 | 0.067 | 94.9 |
| | | 123 | 416 | 192 | 262 | 0.805 | |
| БУ – СНО_M | 400 °С, 1 ч | 13 | 37 | 11 | 29 | 0.067 | 92.1 |
| | | 98 | 160 | 31 | 132 | 0.248 | |
| | | 139 | 419 | 192 | 272 | 0.783 | |
| БУ – СНО_M – FeCl_3 | 300 °С, 1 ч | 14 | 40 | 12 | 28 | 0.073 | 86.8 |
| | | 105 | 149 | 19 | 125 | 0.350 | |
| | | 149 | 418 | 189 | 272 | 0.715 | |
| БУ – СНО_M – FeCl_3 | 400 °С, 1 ч | 20 | 36 | 5 | 30 | 0.267 | 62.0 |
| | | 142 | 163 | 6 | 148 | 2.533 | |
| | | 163 | 178 | 4 | 172 | 2.833 | |
| | | 178 | 387 | 115 | 261 | 0.400 | |

Таким образом, модификатор приводит к получению жидких продуктов с существенно более высокой реакционной способностью. Причиной может быть повышенное содержание непредельных соединений, способных к полимеризации и конденсации уже при комнатных температурах [8].

Жидкие продукты, полученные в присутствии FeCl_3 , характеризуются большим числом пиков на ДТГ-кривых (табл. 3, рис. 1–4). Некоторые из них очень узкие (рис. 4), что обусловлено испарением либо индивидуальных соединений, либо веществ с очень близкими температурами кипения.

По данным ДТА рассчитан фракционный состав исследуемых жидких продуктов, полученных из исходных и модифицированных смесей при температурах изотермической выдержки 300 °С (рис. 5) и 400 °С (рис. 6).

Модификация смесей БУ – CNO_M хлоридом железа приводит к понижению выходов низкокипящих фракций жидких продуктов, полученных при 300 °С (рис. 5). При этом повышается (от 13 до 19.5%) выход фракций, выкипающих в интервале 350–450 °С.

Для жидких продуктов, полученных при температуре изотермической выдержки 400 °С, наблюдается обратная картина. Суммарный выход низкокипящих фракций (≤ 200 °С) существенно выше (в 1.3–2.4 раза) для образцов из модифицированной смеси и составляет 31% (рис. 6). При этом выходы высококипящих фракций (≥ 250 °С) значительно ниже (в 1.7–8.9 раза), чем из немодифицированной смеси. Таким образом, существенное повышение выходов легких фракций достигается при более высокой температуре термолиза (400 °С), в большей степени за счет влияния реагента-модификатора (FeCl_3).

Структурно-групповой состав жидких продуктов термолиза смесей БУ – CNO_M и БУ – CNO_M – FeCl_3 изучен методами ИК и ЯМР спектроскопии.

В ИК спектрах присутствуют шесть наиболее интенсивных характеристических полос поглощения при следующих волновых числах: 3400, 2920, 2850, 1600, 1455, 1380, 723, 680 cm^{-1} .

Полоса 3400 cm^{-1} свидетельствует о присутствии в структурных фрагментах жидких продуктов ароматических и алифатических ОН-групп, а также NH_2 -групп в составе ароматических циклов. Интенсивные полосы поглощения при 2920 и 2850 cm^{-1} и плечо при 2960 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям С–Н-связей в CH_2 - и CH_3 - группах, полоса 1455 cm^{-1} – асимметричным деформационным колебаниям С–Н-связи в CH_3 -группе. Полоса поглощения 1380 cm^{-1} отвечает симметричным деформационным колебаниям С–Н-связи в изолированных и геминальных метильных группах. Наличие в спектре полосы 1610 cm^{-1} обусловлено валентными внеплоскостными колебаниями связей С=С ароматического кольца. Полоса 723 cm^{-1} соответствует маятниковым колебаниям CH_2 -групп в длинных парафиновых цепях, содержащих более шести метиленовых групп (CH_2) $_n$ – CH_3 , $n > 6$). Полосу 680 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связи С–S. Полосы 3020, 860, 790 cm^{-1} свидетельствуют о присутствии в жидких продуктах ароматических соединений с различной степенью замещения в кольце, а также алкенов.

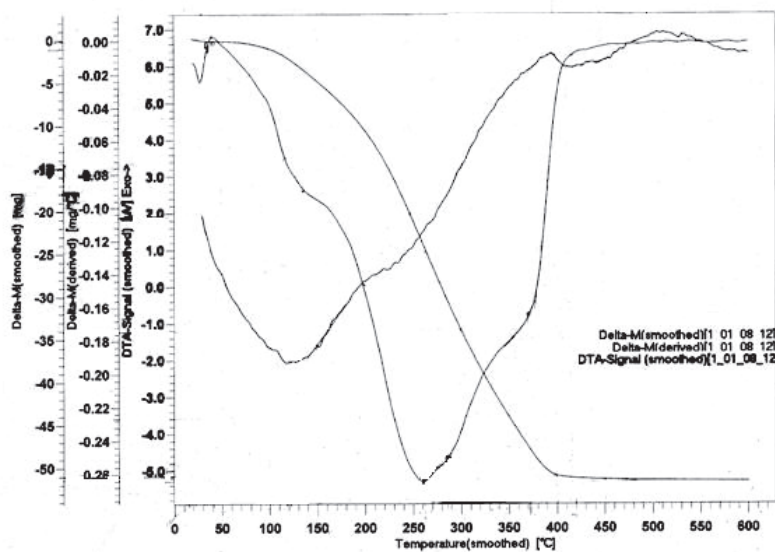


Рис. 1. Дериватограмма жидких продуктов, полученных при пиролизе (300 °С, 1 ч) смеси БУ – CHO_M

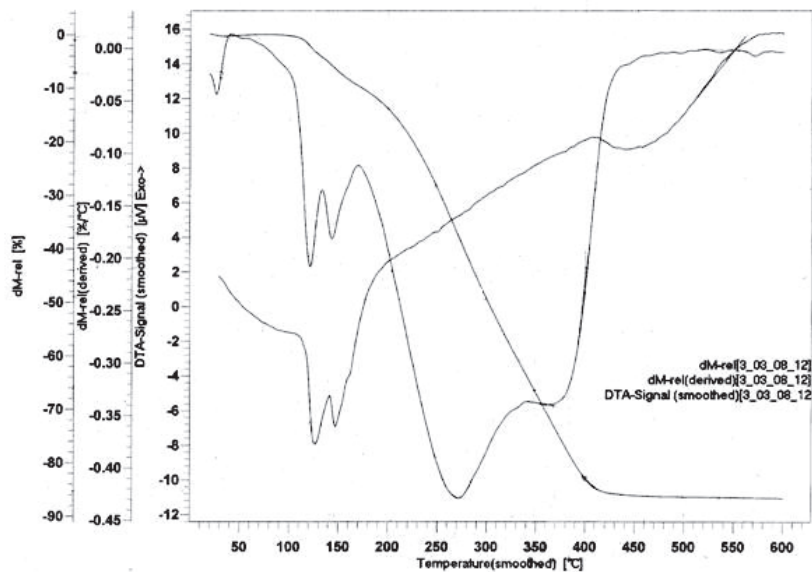


Рис. 2. Дериватограмма жидких продуктов, полученных при пиролизе (300 °С, 1 ч) смеси БУ – CHO_M – FeCl₃

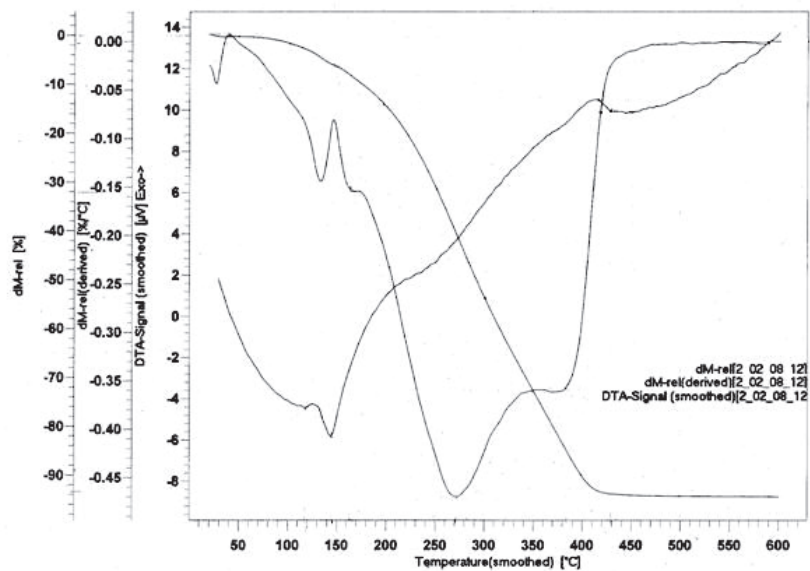


Рис. 3. Дериватограмма жидких продуктов, полученных при пиролизе (400 °С, 1 ч) смеси БУ – CHO_M

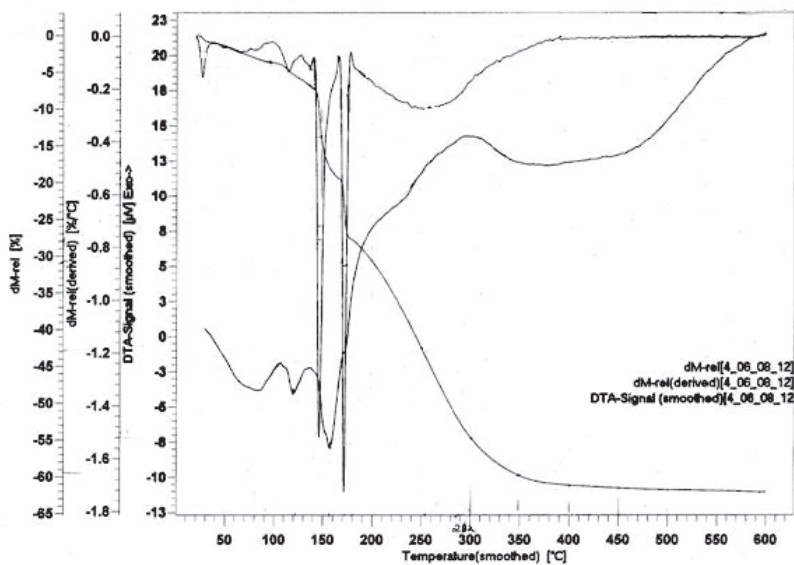


Рис. 4. Дериватограмма жидких продуктов, полученных при пиролизе (400 °С, 1 ч) смеси БУ – $\text{CHO}_M - \text{FeCl}_3$

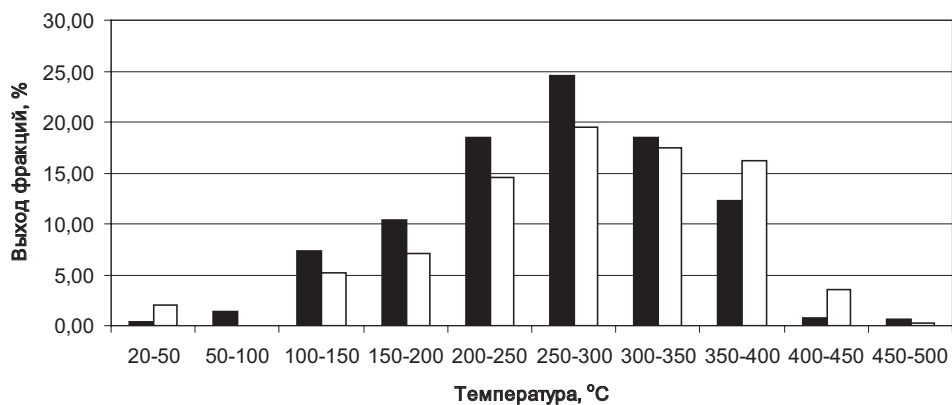


Рис. 5. Фракционный состав жидких продуктов, полученных из смесей БУ – CHO_M (■) и БУ – CHO_M – FeCl₃ (□) при 300 °C

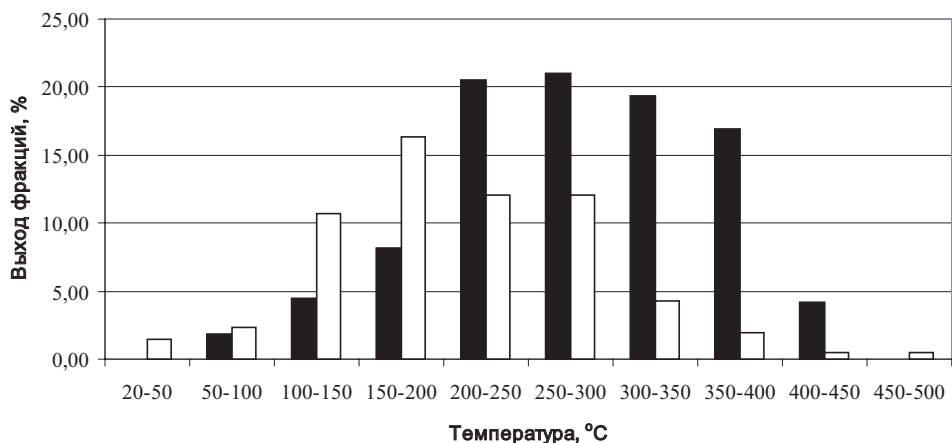


Рис. 6. Фракционный состав жидких продуктов, полученных из смесей БУ – CHO (■) и БУ – CHO – FeCl₃ (□) при 400 °C

По аналогии с нефтями мерой содержания аренов в жидких продуктах может служить площадь (S_1) полосы $\nu = 1610 \text{ см}^{-1}$, обусловленной колебаниями связей C=C ароматического кольца, а мерой содержания алканов – площадь (S_2) полосы $\nu = 725 \text{ см}^{-1}$, характеризующей колебание связей C–C в длинных цепях. Отношение $A = S_1/S_2$ может служить показателем ароматичности жидких продуктов [9]. Расчеты показали, что образцы, полученные из модифицированной смеси, характеризуются большей долей ароматических компонентов, чем продукты, образующиеся при термоллизе смеси без модификатора (табл. 4). Независимо от температуры термолиза модификатор повышает показатель ароматичности A примерно в одинаковой степени (в 1.3–1.4 раза).

Таблица 4. Данные ИК спектроскопии жидких продуктов, полученных при термоллизе смесей БУ – СНО и БУ – СНО – FeCl₃

| Смесь | Условия термолиза | A, отн. ед. | Интенсивность поглощения, % | | | | | | |
|---|-------------------|-------------|-----------------------------|------|------|------|------|-----|-----|
| | | | 2905 | 2850 | 1600 | 1455 | 1380 | 720 | 680 |
| БУ – СНО _М | 300 °С, 1 ч | 0.64 | 78 | 74 | 17 | 77 | 36 | 62 | 29 |
| БУ – СНО _М – FeCl ₃ | 300 °С, 1 ч | 0.89 | 83 | 77 | 12 | 55 | 22 | 36 | 17 |
| БУ – СНО _М | 400 °С, 1 ч | 0.45 | 64 | 61 | 15 | 53 | 22 | 67 | 33 |
| БУ – СНО _М – FeCl ₃ | 400 °С, 1 ч | 0.57 | 93 | 87 | 15 | 60 | 28 | 56 | 29 |

Судя по изменению интенсивности полос поглощения 2905, 2850 см⁻¹, в жидких продуктах термоллиза смеси БУ – СНО – FeCl₃ присутствует больше ароматических соединений, содержащих метильные и метиленовые заместители. Это может быть вызвано конденсационными процессами с участием длинноцепочечных алканов, что подтверждается существенным уменьшением интенсивности поглощения их С–Н-связей (720 см⁻¹). Особенно заметны эти различия в жидких продуктах, выделенных при 400 °С.

Дополнительная информация о структурно-групповом составе жидких продуктов из исходных и модифицированных FeCl₃ смесей получена методом ¹Н ЯМР-спектроскопии. Из данных, приведенных в табл. 5, следует, что Н-атомы соединений в жидких продуктах пиролиза представлены в основном алифатическими протонами.

Таблица 5. Относительное содержание ароматических и алифатических фрагментов молекул в образцах жидких продуктов, полученных при термоллизе смесей БУ – СНО_М и БУ – СНО_М – FeCl₃

| Жидкие продукты, полученные из смеси | Условия термолиза | Относительное содержание ароматических протонов Н _{Аг} , % | Относительное содержание алифатических протонов Н _{Алк} , % |
|---|-------------------|---|--|
| БУ – СНО _М | 300 °С, 1 ч | 6.6 | 93.4 |
| БУ – СНО _М – FeCl ₃ | 300 °С, 1 ч | 6.4 | 93.6 |
| БУ – СНО _М | 400 °С, 1 ч | 6.4 | 93.6 |
| БУ – СНО _М – FeCl ₃ | 400 °С, 1 ч | 5.9 | 94.1 |

Распределение Н_{Алк}-атомов в жидких продуктах приведено в табл. 6.

Более половины алифатических протонов входят в состав метиленовых групп алифатических фрагментов жидких продуктов. По данным ЯМР-спектроскопии, модификация смесей хлоридом железа практически не влияет на распределение алифатических протонов.

Доля ароматических протонов мала и варьируется в пределах 5.9–6.6%. Это согласуется с высокой степенью ароматичности жидких продуктов (определенной по данным ИК спектроскопии, табл. 4) только в том случае, когда Н_{Аг}-атомы в аренах замещены алкильными и гидроксильными группами.

Ранее нами был обнаружен эффект повышения выхода карбонизата при термоллизе смеси БУ – СНО_{НЗ}, модифицированной нитратом аммония (0.1 ммоль/г), оптимальной температурой получения которого является 450 °С [10].

Таблица 6. Распределение алифатических протонов по структурным фрагментам Alk-CH_3 , $\text{Alk-CH}_2\text{-R}$, Ar-CH_3 , $\text{Ar-CH}_2\text{-R}$

| Жидкие продукты, полученные из смеси | Условия термоллиза | Относительное содержание, H_{Alk} % | Относительное содержание, $\text{H}_{\text{Alk-CH}_3}$ % | Относительное содержание, $\text{H}_{\text{Alk-CH}_2\text{-R}}$ % | Относительное содержание, $\text{H}_{\text{Ar-CH}_3, \text{Ar-CH}_2\text{-R}}$ % |
|---------------------------------------|--------------------|---|--|---|--|
| БУ – CHO_M | 300 °C, 1 ч | 93.4 | 25.2 | 59.4 | 8.8 |
| БУ – CHO_M – FeCl_3 | 300 °C, 1 ч | 93.6 | 22.6 | 61.3 | 9.7 |
| БУ – CHO_M | 400 °C, 1 ч | 93.6 | 23.6 | 60.8 | 9.2 |
| БУ – CHO_M – FeCl_3 | 400 °C, 1 ч | 94.1 | 23.9 | 61.2 | 9.0 |

Для повышения общего выхода жидких продуктов использование нитрата аммония в этих условиях неэффективно. При термоллизе (450° C, 1 ч) смеси бурого угля с нефтеотходом, модифицированной NH_4NO_3 , снижается общий выход жидких продуктов (табл. 7), однако они имеют иной состав.

Таблица 7. Выходы продуктов термоллиза смесей БУ – CHO_{H_3} и БУ – CHO_{H_3} – NH_4NO_3

| Образец | Выход продуктов*, % | | |
|---|---------------------|--------|------|
| | Твердые | Жидкие | Газ |
| БУ – CHO_{H_3} | 52.5 | 35.4 | 12.1 |
| БУ – CHO_{H_3} – NH_4NO_3 | 57.4 | 31.4 | 11.2 |

*Термоллиз проводился при 450 °C в течение 1 ч.

На дериватограмме жидких продуктов, полученных при термоллизе смеси БУ – CHO_{H_3} (рис. 7), наблюдаются шесть максимумов скорости потери массы ($t_{\text{max}} = 95, 113, 130, 138, 150, 165$ °C). Наибольшая скорость наблюдается в области температур 130 и 150 °C, которые близки к температурам кипения таких органических соединений, как стирол ($t_{\text{кип}} = 146.2$ °C) и *n*-килол ($t_{\text{кип}} = 138$ °C), которые обычно входят в состав смол пиролиза углей.

На ДТГ-кривой жидких продуктов, полученных из смеси, модифицированной NH_4NO_3 , наблюдается только два максимума скорости потери массы ($t_{\text{max}} = 79$ и 162 °C). Температуры этих максимумов близки к температурам кипения таких соединений, как бензол ($t_{\text{кип}} = 80$ °C) и *n*-пропилбензол ($t_{\text{кип}} = 159.5$ °C). Значительное количество этого образца (58%) испаряется в очень узком температурном интервале (161–163 °C) с высокой скоростью 4.6 мг/г·с.

Таблица 8. Распределение ароматических и алифатических фрагментов молекул в жидких продуктах пиролиза смесей БУ – CHO и БУ – CHO – NH_4NO_3

| Жидкие продукты, полученные из смеси | Условия пиролиза | Относительное содержание ароматических протонов, % | Относительное содержание алифатических протонов, % |
|--|------------------|--|--|
| БУ – CHO | 450 °C, 1 ч | 4.6 | 95.4 |
| БУ – CHO – NH_4NO_3 | 450 °C, 1 ч | 4.7 | 95.3 |

Таблица 9. Распределение алифатических протонов H_{Alk} (%) по структурным фрагментам $Alk-CH_3$, $Alk-CH_2-R$, $Ar-CH_3$, $Ar-CH_2-R$

| Жидкие продукты, полученные из смеси | Относительное содержание, H_{Alk} , % | Относительное содержание, H_{Alk-CH_3} , % | Относительное содержание, H_{Alk-CH_2-R} , % | Относительное содержание, H_{Ar-CH_3} , H_{Ar-CH_2-R} , % |
|--------------------------------------|---|--|--|---|
| БУ – CHO | 95.4 | 24.7 | 58.5 | 11.5 |
| БУ – CHO – NH_4NO_3 | 95.3 | 25.1 | 57.7 | 11.7 |

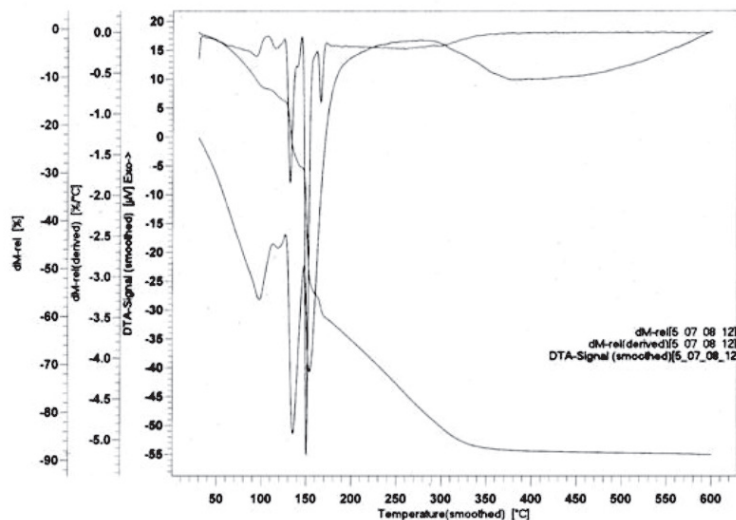


Рис. 7. Дериватограмма жидких продуктов, полученных при пиролизе (450 °C, 1 ч) смеси БУ – CHO_{H3}

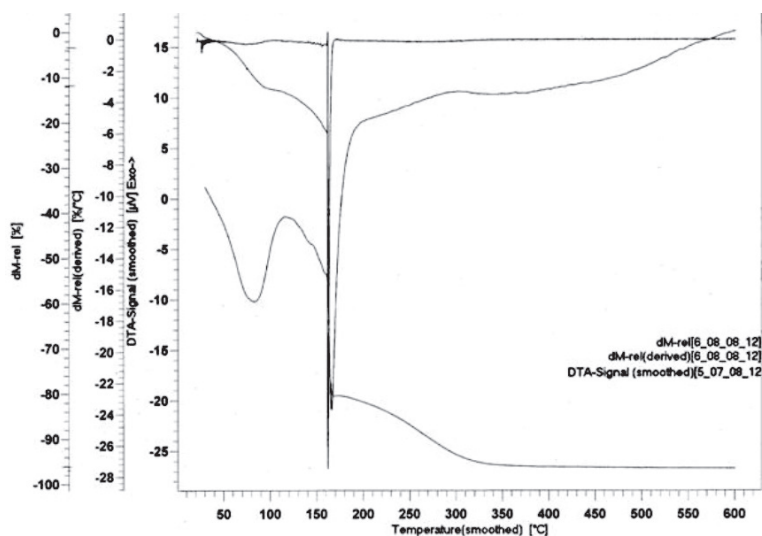


Рис. 8. Дериватограмма жидких продуктов, полученных при пиролизе (450 °C, 1 ч) смеси БУ – CHO – NH_4NO_3

Следовательно, нитрат аммония промотирует образование низкомолекулярных жидких веществ: повышает (до 65%) долю низкокипящих соединений, которые представлены узким набором индивидуальных веществ, температурный интервал выкипания которых аналогичен таковому для бензиновой фракции моторных топлив.

По данным ЯМР ^1H -спектроскопии, жидкие продукты термоллиза смесей, модифицированных NH_4NO_3 , представлены в основном алифатическими компонентами (табл. 8, 9), а доля ароматических соединений в этих продуктах немного ниже, чем в жидких продуктах, полученных из смеси, модифицированной хлоридом железа (табл. 5), но их ассортимент значительно шире и включает моно-, би- и полиароматические соединения.

Таким образом, использование химической модификации смесей угля и углеродсодержащих отходов позволяет получать при их совместном термоллизе жидкие продукты более ценного компонентного состава.

Литература

- [1] Кузнецов Б. Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. М.: Наука, 1990. 302 с.
- [2] Miura K. // Fuel Process. Technol. 2000. Vol. 62, N 2-3. P. 119.
- [3] Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963. 509 с.
- [4] Landais P., Rochdi A. // Fuel. 1993. Vol. 72, N 10. P. 1393.
- [5] Ланг И., Таяк И. Современное использование метода ЯМР в анализе жидких продуктов из углей. София: Изд-во Бъялг. АН, 1982. 435 с.
- [6] Корнилов М. Ю., Кутров Г. П. Ядерный магнитный резонанс в химии. Киев: Вища школа, 1985. 199 с.
- [7] Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Морзак Г. И. и др. // Горючие сланцы. 1987. № 3-4. С. 257.
- [8] Чистяков А. Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол. М.: Металлургия, 1990. 160 с.
- [9] Химия нефти и газа / Под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Дробкина. М.: Химия, 1995. 287 с.
- [10] Шендрик Т. Г., Кучеренко В. А., Бодоев Н. В., Пашенко Л. В. // Экологическая безопасность: проблемы и пути решения: Сб. науч. статей. Харьков: Райдер, 2007. Т. 2. С. 66.

ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ И ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕЛЛЕТНОГО ТОПЛИВА В ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

А. Д. Потапов, И. М. Сениюченкова, Е. А. Гудкова

ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский университет
«Московский государственный строительный университет» (Россия),
Россия, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26,
e-mail: irina-sen811@yandex.ru

***Реферат:** разработана модель для эколого-ресурсного обоснования применения топливных пеллет, позволяющая оптимизировать входящие параметры для получения максимально эффективного экологического результата.*

***Ключевые слова:** биологические отходы, топливные пеллеты, рациональное природопользование, охрана окружающей среды, производство энергии.*

В настоящее время в РФ реализуются программы по энергосбережению и повышению экологической безопасности сроком до 2020 г. [1]. Широко позиционируются вопросы использования альтернативных источников энергии, утилизации отходов и энергетической безопасности. Вместе с тем во многих регионах России наряду с достаточным количеством биоотходов для производства топлив на их основе имеется дефицит энергоресурсов из-за отсутствия подключения к существующим энергосетям.

Анализ динамики структуры потребления первичных топливных ресурсов в экономике страны, согласно государственной энергетической стратегии до 2020 г., показывает следующее [2].

1. Полное отсутствие положительной динамики роста в общей структуре альтернативных источников энергии (в европейских странах средний показатель порядка 12–30%).

2. Стабильно доминирующее использование газа (порядка 48%) и нефти (порядка 30%), что связано с экономическими предпосылками.

3. Незначительное развитие гидро- и атомной энергетики (порядка 7–9%).

Цель исследований – на основании выявленных геоэкологических параметров обосновать возможности и перспективы использования пеллетного топлива в ЖКХ, учитывающие как геоэкологическую, так и ресурсную составляющую на примере Нижегородской области для перенесения полученного опыта на другие регионы.

Ресурсный потенциал использования биоотходов лесозаготовки, деревообработки, агропромышленного комплекса и бытовых отходов колоссален практически по всем Федеральным Округам [3, 4]. Лидирующее положение здесь занимают Южный, Центральный, Сибирский, Приволжский федеральные округа. Общее энергосодержание отходов, пригодных к использованию для

производства альтернативного (пеллетного) топлива, составляет 62.51 млн т условного топлива [5]. Из данных отходов можно производить пеллеты – глубоко переработанный и экологически чистый вид топлива.

Важным фактором в определении ресурсного потенциала территории является доступность и технологическая возможность аккумулирования органических отходов, их переработки, производства топлива, гарантированных поставок и накопления резервного количества для потребителей. Установки по сжиганию топливных пеллет не могут конкурировать с атомными и гидроэлектростанциями, но их возможно применять как автономные системы в негазифицированных районах для замены ископаемых топлив на биоотходы.

Анализ данных табл. 1 показывает, что по теплотворной способности топливные пеллеты (гранулы древесные, торфяные и из соломы) незначительно отличаются между собой и сопоставимы с каменным углем, но уступают другим топливам. Однако они более экологичны [6]. Так, высвобождаемый диоксид углерода (CO_2) обозначается как «нейтральный» ввиду закрытого углеродного обмена – древесина и торф высвобождают столько CO_2 , сколько приняли во время роста. Топливные пеллеты имеют преимущество в использовании даже по сравнению с биогазом, так как для последнего технологически трудно поддерживать постоянное содержание метана в сети до 46%, а характеристики пеллет постоянны, не изменяются во времени (при условии соблюдения влажности) и заранее задаются в процессе производства.

Таблица 1. Средние характеристики различных топлив [7]

| Вид топлива | Q_p , МДж/кг | S , % | Зольность, % | CO_2 , кг/ГДж |
|----------------------|----------------|---------|--------------|-----------------|
| Каменный уголь | 15–25 | 1–3 | 10–5 | 60 |
| Двигательное топливо | 42.5 | 0.2 | 1 | 78 |
| Мазут | 42 | 1.2 | 1,5 | 78 |
| Щепа древесная | 10 | 0 | 2 | 0 |
| Гранулы древесные | 15.5 | 0.1 | 1 | 0 |
| Гранулы торфяные | 15–21 | 0 | 10 | 30 |
| Гранулы из соломы | 14.5 | 0.2 | 4 | 0 |
| Природный газ | 35–38* | 0 | 0 | 57 |

*МДж/м³.

На теплотворную способность и загрязнение окружающей среды при сжигании топливных пеллет влияют внутренние параметры, такие, как состав, влажность, плотность и внешние, такие, как коэффициент избытка воздуха, конструкция установок, применение газопылеосадительного оборудования и различных технологий. Объектом натурно-экспериментального исследования выбросов, образующихся при сжигании топливных пеллет, явились три котельные, работающие на твердом топливе и расположенные в Московской, Нижегородской и Брянской областях (табл. 2). Выбор именно этих объектов основывался на следующих параметрах: мощность установок, время ввода в эксплуатацию, возможность контроля технологии сжигания и выбросов, конструкция установки.

Таблица 2. Характеристики объектов исследования

| № | Месторасположение установки | Мощность одной установки, кВт | Топливо | Расход топлива, т/год | КПД, % | Конструкция |
|---|---|-------------------------------|---|-----------------------|--------|--|
| 1 | Котел ДКВР-10-13, Нижегородская область, Арзамасский район, с. Дивеево, ул. Чкалова. Муниципальная котельная | > 100 | Дрова, уголь | 274 | 40–60 | Однокамерная установка с подвижной колосниковой решеткой |
| 2 | Котел «Бастион», Московская область, Одинцовский р-н, п. Лесной городок, ул. Центральная, д. 59. Индивидуальная котельная | 30 | Уголь, пеллеты, топливные брикеты | 100–142 | 70–75 | Двухкамерная установка. Нижняя камера с неподвижной колосниковой решеткой; верхняя – дожигания |
| 3 | Котел «Углеавтомат», Брянская обл., Унечский район, п. Белец, ул. Октябрьская, д. 33. Муниципальная котельная | 60 | Уголь, пеллеты, топливные брикеты, щепа | 150–170 | 80–85 | Двухкамерная установка с верхней подачей топлива. Подвижный слой |

В качестве топлива использовались три вида пеллет: пеллеты из лиственных пород, из хвойных и смешанные с добавлением биоотходов (табл. 3).

Таблица 3. Характеристики исследуемых топливных пеллет

| № | Вид топливных пеллет | Производитель | Диаметр гранулы, мм | Влажность, % | Зольность, % |
|---|---|--|---------------------|--------------|--------------|
| 1 | Из хвойных пород древесины (сосна, ель) | ООО «Основа» п. Глинисцево, Брянской области | 6 | 6.3 | 0.4 |
| 2 | Из лиственных пород (береза, осина) | ООО «Росбиотех» г. Нижний Новгород | 8 | 6.0 | 0.38 |
| 3 | Смешанные (торф, лиственные и хвойные породы) | ООО «Пинибрикет» г. Санкт-Петербург | 12 | 6–8 | 5–8 |

Основными контролируемыми параметрами являлись выбросы CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂, пыль (золоунос) и состав газовоздушной смеси (на выходе из дымохода). Полученные данные инструментальных замеров концентраций загрязняющих веществ были использованы для расчетов выбросов, произведенных с помощью программного продукта «Котельная» (табл. 4).

Сравнивая расчетные максимально разовые выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух при сжигании различных топлив в установках различного типа, можно сделать следующие выводы.

1. Выброс оксидов азота по NO₂ от пеллет различного состава не зависит от типа установки, но выброс от пеллет на смешанном сырье (торф) выше, чем от «чистых» древесных пеллет, в среднем в 1.6 раза. Выброс оксидов азота при сжигании каменного угля выше, чем для пеллет (по всем установкам) в 2.7 раза.

Таблица 4. Расчетные выбросы загрязняющих веществ при сжигании различных топлив

| Загрязняющее ве- щество | Выброс максимально разовый, г/с | | | | | | | | | | | |
|--|---------------------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------|
| | ДКВР-10-13 | | | | «Бастион» | | | | «Углеавтомат» | | | |
| | пеллеты хвойные | пеллеты лиственные | пеллеты смешанные (торф) | каменный уголь | пеллеты хвойные | пеллеты лиственные | пеллеты смешанные (торф) | каменный уголь | пеллеты хвойные | пеллеты лиственные | пеллеты смешанные (торф) | каменный уголь |
| NO ₂ | 0.014 | 0.016 | 0.025 | 0.038 | 0.017 | 0.015 | 0.025 | 0.042 | 0.019 | 0.011 | 0.014 | 0.038 |
| NO | 0.002 | 0.002 | 0.004 | 0.006 | 0.003 | 0.002 | 0.004 | 0.007 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.006 |
| Сажа | 0.125 | 0.125 | 0.125 | 0.40 | 0.125 | 0.125 | 0.125 | 0.419 | 0.125 | 0.125 | 0.125 | 0.539 |
| SO ₂ | 0.001 | 0.0002 | 0.0004 | 1.08 | 0.003 | 0.003 | 0.0004 | 1.08 | 0.004 | 0.002 | 0.004 | 1.08 |
| CO | 0.23 | 0.049 | 0.027 | 0.729 | 0.109 | 0.077 | 0.027 | 0.368 | 0.058 | 0.057 | 0.066 | 0.729 |
| 3,4-Бенз- пирен | 0.2·10 ⁻⁶ | 0.2·10 ⁻⁶ | 0.2·10 ⁻⁶ | 0.5·10 ⁻⁶ | 0.2·10 ⁻⁶ | 0.2·10 ⁻⁶ | 0.2·10 ⁻⁶ | 0.5·10 ⁻⁶ | 0.2·10 ⁻⁶ | 0.2·10 ⁻⁶ | 0.2·10 ⁻⁶ | 0.5·10 ⁻⁶ |
| Пыль (взве- шенные веще- ства) | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.654 | 0.05 | 0.05 | 0.025 | 0.654 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.654 |

2. Выход сажи, CO, 3,4-бензпирена и пыли для всех видов пеллет по всем установкам ниже, чем для каменного угля.

3. Тип установки и способ сжигания оказывают влияние на выход оксидов азота, CO, 3,4-бензпирена и взвешенных веществ, а тип топлива – на выход сажи и SO₂.

4. С экологической точки зрения при сжигании топливных пеллет выбросы в атмосферный воздух ниже, чем выбросы от сжигания каменного угля при прочих равных технологических условиях.

Для эколого-ресурсного обоснования применения топливных пеллет в конкретном регионе была разработана комплексная модель.

Комплексная модель определяется внешними и внутренними параметрами, которые неминусом связаны между собой и пронизаны экономическими, социальными, ресурсными и экологическими факторами. Внутренние факторы комплексной модели представлены посредством:

- 1) доли утилизируемых отходов в топливе;
- 2) теплотворной способности топлива;
- 3) выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух.

Для совмещения трех различных параметров, взаимовлияющих друг на друга, использовано их совмещение и представление в виде трехосной фигуры вращения (рис. 1).

Соотношение внешних факторов можно выразить посредством угла наклона плоскости. Фигура вращения, форма которой определяется внутренними факторами, совершает движение по плоскости, наклон которой определяется внешними факторами. При этом необходимо найти силу воздействия на горизонтальную поверхность (воздействие на окружающую среду) (рис. 2).

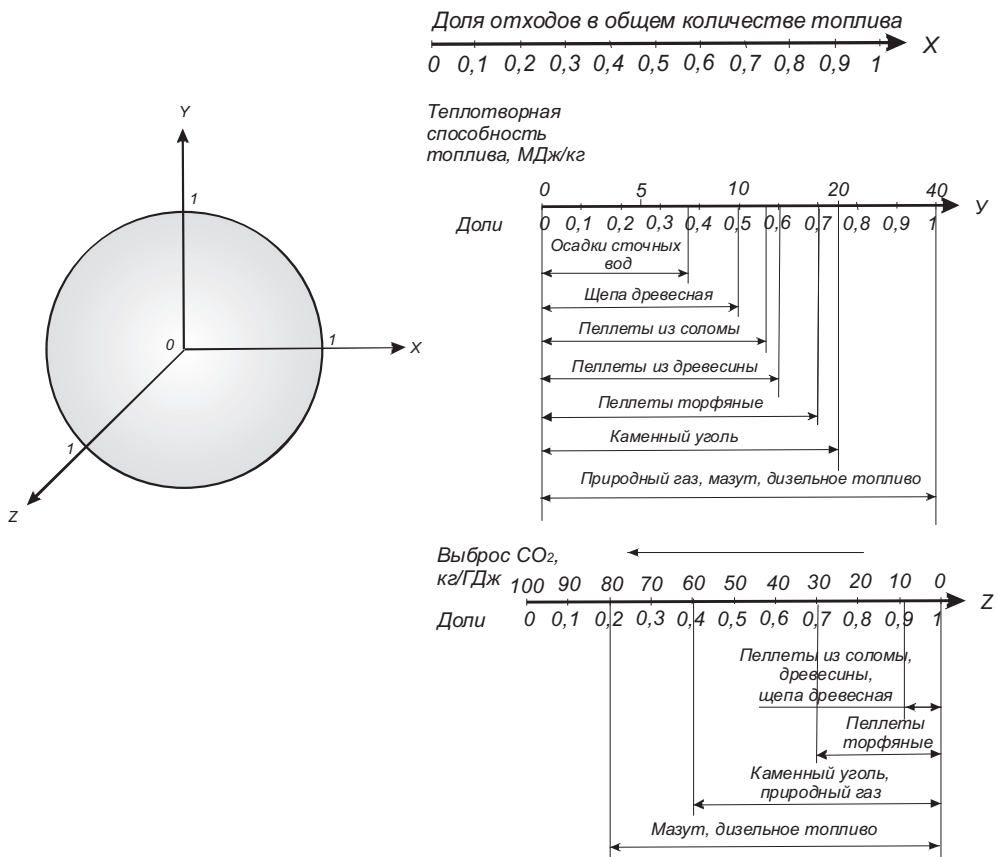


Рис. 1. Внутренние факторы модели

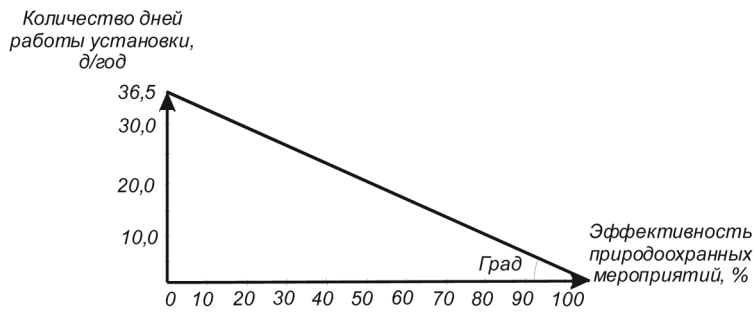


Рис. 2. Внешние факторы модели

Окружающая среда в модели воспринимается как упругая диссипативная среда (т. е. не имеющая выраженного направления), так как это распределенная физическая система, в которой энергия от внутренних и внешних факторов модели переходит в хаотическую энергию окружающей среды (изменение ее параметров).

Контролируемыми параметрами в данной модели, позволяющими определить воздействие установки по сжиганию топливных пеллет на окружающую среду, являются: максимальный «прогиб» системы (H_{\max}); число прогибов N ; расстояние между прогибами L (рис. 3).

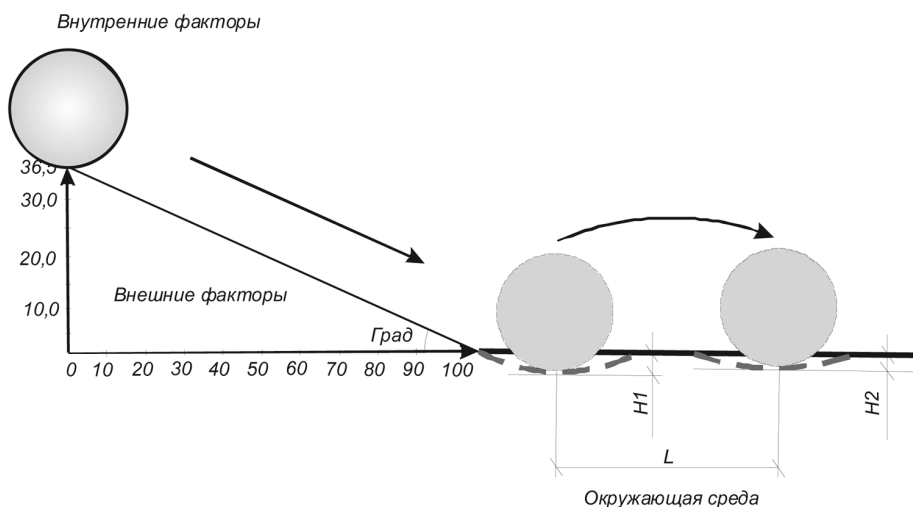
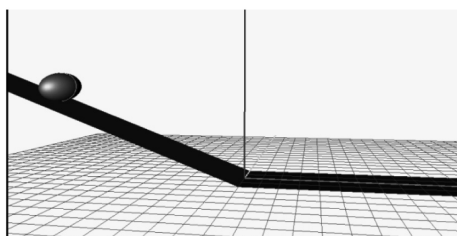
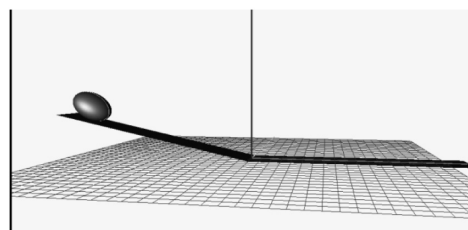


Рис. 3. Комплексная ресурсно-экологическая модель

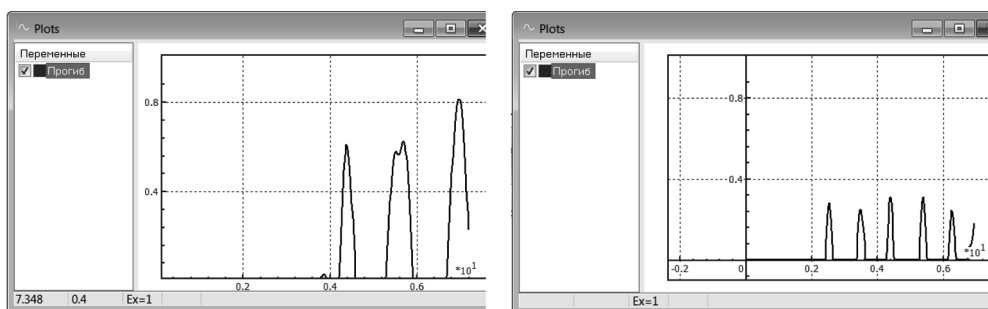
Апробирование данной модели производилось в модернизируемой котельной с. Дивеево Нижегородской области (рис. 4). Нижегородская область обладает колоссальным ресурсным и производственным потенциалом для производства топливных пеллет, вместе с тем имеется порядка 708 котельных, работающих на твердотопливе и нуждающихся в модернизации.



А) модель до модернизации



Б) модель после модернизации



А) «прогибы» до модернизации

Б) «прогибы» после модернизации

Рис. 4. Ресурсно-экологическая модель модернизации котельной (этапы)

Таким образом, реализация разработанной модели при модернизации котельной в Нижегородской области с переводом установки по сжиганию с каменного угля на пеллеты показала следующее.

1. Происходит снижение нагрузки на окружающую среду посредством использования биоотходов, а также путем снижения выбросов в атмосферный воздух.

2. Сжигание каменного угля имеет отдаленное отрицательное воздействие на окружающую среду, выражающееся в трех «прогибах» с увеличением их значения от 0.63 до 0.81.

3. При сжигании топливных пеллет воздействие на окружающую среду наступает практически сразу же (0.24), но сила воздействия на окружающую среду практически неизменна (0.27–0.34) с шестью «прогибами». Этот процесс, более щадящий для окружающей среды, представляемой в виде диссипативной упругой среды, так как имеет место серия рассредоточенных ударов одинаковой величины.

Литература

- [1] Проблемы охраны окружающей среды и обеспечения экологической безопасности // Материалы парламентских слушаний (комитет по экологии). М.: Изд-во Гос. Думы РФ, 2005. 256 с.
- [2] Астахов А. С., Диколенко Е. Я., Харченко В. А. Экологическая безопасность и эффективность природопользования. М.: Горная книга, Изд-во Моск. гос. горного ун-та, 2009. 323 с.
- [3] Марьин В. К., Овчаренков Э. А., Калашников Д. В. Экологическая безопасность. Пенза: ПГУАС, 2006. 372 с.
- [4] Муравых А. И. Теоретические основы управления экологической безопасностью. М., 2008. 144 с.
- [5] Панцхава Е. С., Пожарнов В. А // Энергия. 2005. № 6. С. 11.
- [6] Развитие биоэнергетики, экологическая и продовольственная безопасность. М.: Изд-во Министерства сельск. хоз-ва РФ, 2009. 119 с.
- [7] Косов В. И., Золотухин А. П. От геологии до нанотехнологий. СПб.: Изд-во политех. ун-та, 2010. 368 с.

ИЗОМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СКИПИДАРА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЛАУКОНИТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Д. Б. Утенкова¹⁾, А. Ю. Сидоренко¹⁾, Г. М. Сеньков¹⁾, В. Е. Агабеков¹⁾,
Г. Д. Стрельцова²⁾

¹⁾ Институт химии новых материалов НАН Беларуси,
Беларусь, 220141, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 36,
e-mail: dashautenkova@mail.ru

²⁾ Белорусский научно-исследовательский геологоразведочный институт,
Беларусь, 220141, г. Минск, ул. акад. Купревича, 7

Реферат: показано влияние условий кислотной обработки глауконита 10%-ной HCl на его каталитические свойства в реакции изомеризации скипидара. Установлено, что основными продуктами изомеризации скипидара в присутствии кислотно-обработанного глауконита являются камфен и дипентен, и наибольший выход этих продуктов (19.3 и 15.5 мас.% соответственно) достигается в присутствии глауконита, обработанного 50 мл/г 10% HCl при 50 °С.

Ключевые слова: изомеризация скипидара, глауконит, кислотная активация.

В Республике Беларусь, которая обладает значительным запасом возобновляемого лесохимического сырья – сосновой живицы, практически отсутствует глубокая химическая переработка одного из ее первичных продуктов (скипидара), и он находит применение только в качестве растворителя при производстве лаков, красок и других товаров бытовой химии [1]. В то же время скипидар является основным источником терпеновых углеводов, обладающих высокой химической активностью в реакциях окисления, присоединения, изомеризации, полимеризации, алкилирования и др. На его основе можно получить целый ряд химических веществ, которые находят применение в медицине, парфюмерно-косметической, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности [1–4]. Очевидно, что развитие современной отечественной лесохимической промышленности должно быть неразрывно связано с разработкой новых, высокоэффективных способов переработки скипидара с целью получения материалов различного функционального назначения.

Как правило, химический состав скипидаров, полученных из живицы разных хвойных деревьев, одинаков: главным образом это α -пинен (~ 60–65 мас.%) и 3-карен (до 30 мас.%), а также в небольших количествах (~ 5–10 мас.%) β -пинен, дипентен, камфен, β -мирцен, α -терпинен, терпинолен, β -фелландрен и трициклен [3].

Основной компонент скипидара – α -пинен – является одним из наиболее ценных монотерпеновых углеводов, который широко используется для производства камфена и дипентена [1–5].

Камфен находит применение в производстве камфары, душистых веществ (изоборнилацетат, кедрол, мустерон, санталидол), инсектицидов [3, 4]. Дипентен является одним из компонентов синтетического лимонного масла и используется при получении бергамилата, имеющего цветочный запах [4, 5].

В настоящее время наиболее перспективным методом получения камфена и дипентена является изомеризация α -пинена на кислотных гетерогенных катализаторах [3]:

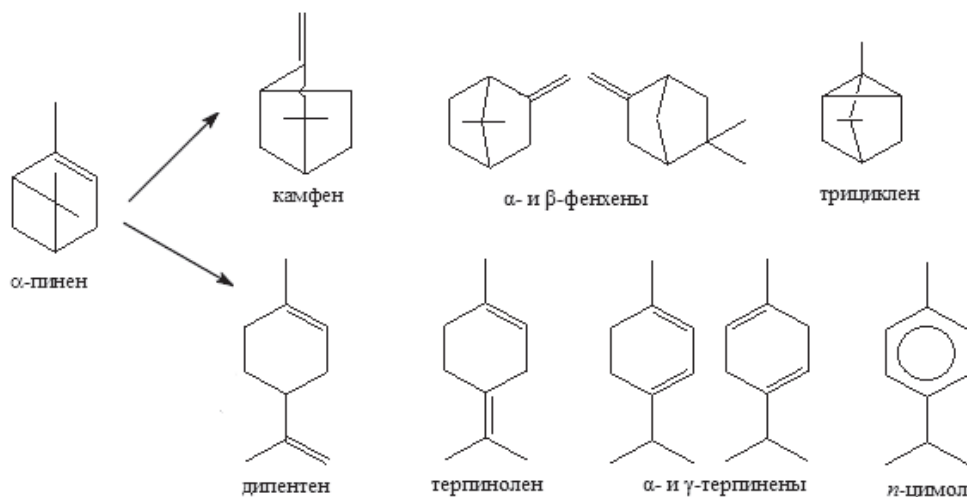


Рис. 1. Продукты изомеризации α -пинена

В промышленности для изомеризации α -пинена традиционно применяют титановую кислоту и синтетические цеолиты [6]. Используемые в настоящее время в РФ промышленные титановые катализаторы изомеризации α -пинена имеют неодинаковую активность и относительно низкую селективность [7, 8], при этом после каждого цикла реакции требуется их повторная активация [3, 9]. В то же время в качестве катализаторов реакции изомеризации α -пинена исследуются природные алюмосиликаты (глины) [10–16], каталитические и адсорбционные свойства которых улучшаются после обработки их минеральными кислотами – соляной [17–19], серной [20], фосфорной [21, 22]. При этом обменные катионы алюмосиликата замещаются на протоны кислоты, вследствие чего возрастает кислотность катализатора (рис. 2) [23].

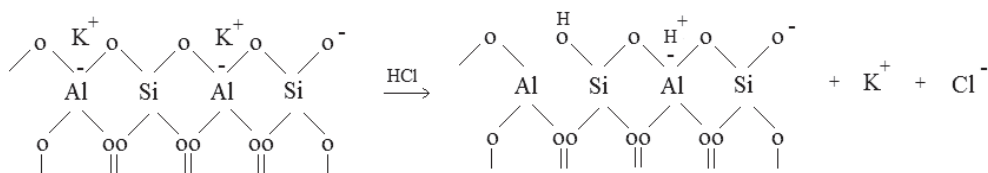


Рис. 2. Катионный обмен в алюмосиликатах

Второй основной компонент скипидара – 3-карен в присутствии кислых катализаторов, в том числе природных алюмосиликатов, превращается в 2-карен и, через раскрытие трехчленного цикла, в моноциклические терпены и *n*-цимол (рис. 3) [24]:

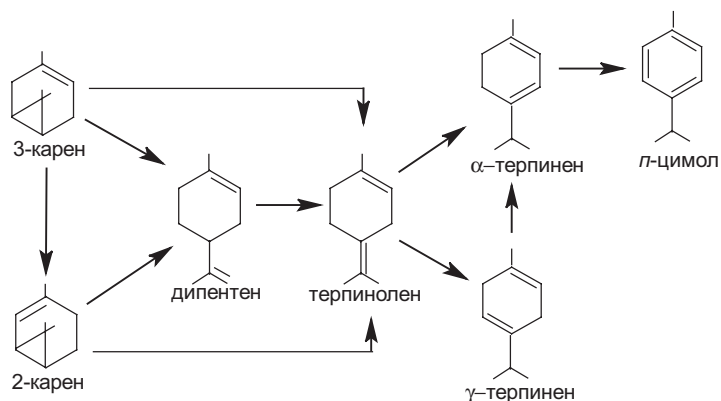


Рис. 3. Продукты изомеризации 3-карена

2-Карен является исходным соединением в синтезе *l*-ментола, применяемого в парфюмерно-косметической промышленности при производстве зубных паст, в пищевой – для приготовления пряников, конфет, жевательной резинки, в медицине – при получении сердечных препаратов (валидола), борментола, местных противорадикулитных и противоневралгических средств [4, 25].

n-Цимол используется при производстве душистых веществ (карвакрол, мускус и тимол) [26–28], диметилстирола и *n*-метилстирола, применяемых в синтезе каучука, и аминокимолола, являющегося хорошим антидетонатором [29]. Установлена принципиальная возможность использования *n*-цимола в качестве добавки к дизельному топливу в количестве до 20 мас.% без потерь экономичности и мощности и не сопровождаемая существенным повышением токсичности выбросов дымовых газов [30].

Цель работы – установить влияние условий обработки глауконитового катализатора на его активность в процессе изомеризации скипидара.

Экспериментальная часть

Отечественный скипидар производства ОАО «Лесохимик» (РБ, г. Борисов) содержит в своем составе α -пинен (50–60 мас.%), 3-карен (26–33 мас.%), дипентен, β -пинен, камфен, α - и γ -терпинены и терпинолен (7–10 мас.%) [31]. В качестве катализатора изомеризации скипидара был использован глауконит (месторождение г. Лоев, РБ) следующего химического состава, мас.%: SiO_2 – 58.3, FeO – 20.8, Al_2O_3 – 11.6, K_2O – 4.6, MgO – 3.6, TiO_2 – 0.5, с удельной поверхностью 29.0 м²/г.

Образцы глауконита обрабатывали в течение 3 ч 10 % HCl в количестве 25, 50, 100 и 175 мл/г при 50 °С и 50 мл/г при 30, 50, 70 и 90 °С.

Низкотемпературную (77 К) физическую адсорбцию-десорбцию азота на катализаторах осуществляли на анализаторе поверхности NOVA 2200 (Quantachrome Corp. США). Удельную поверхность катализаторов рассчитывали по методу Брунауэра, Эммитта и Тейлора (БЭТ) [32].

Химический состав образцов глауконита определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (система химического анализа JED 2201).

Изомеризацию скипидара проводили в 3-горлой колбе, снабженной механической мешалкой с гидравлическим затвором, термометром и обратным холодильником, в токе инертного газа (азота). Количество скипидара составляло 80 мл, концентрация катализатора – 3.0 мас.% (исходный глауконит) и 1.0 мас.% (модифицированный глауконит и АС-36), температура процесса – 140 °С. В нагретый скипидар порциями вносили навеску катализатора. Через определенные промежутки времени отбирали пробы реакционной смеси (изомеризата) для анализа.

Состав изомеризата определяли методом газовой хроматографии (хроматограф Хромос GX-1000, капиллярная колонка 50 м × 0.65 мм с неподвижной фазой Carbowax 20М). Температура в испарителе и детекторе составляла 180 °С, нагрев колонки осуществляли от 60 до 100 °С со скоростью 5 °С/мин.

Обсуждение результатов

При модифицировании глауконита 25–175 мл/г 10% HCl при 50 °С существенных изменений в его химическом составе не происходит, при этом содержание Al₂O₃ (мас.%) уменьшается с 11.6 до 11.5–11.0, FeO (мас.%) с 20.8 до 20.7–19.7, MgO (мас.%) – с 3.59 до 3.58–3.33, K₂O (мас.%) – с 4.6 до 4.6–4.4, CaO (мас.%) – с 0.5 до 0.49–0.39, TiO₂ (мас.%) – с 0.54 до 0.53–0.47 (табл. 1).

Удельная поверхность исходного глауконита составляет 29 м²/г и возрастает после его обработки 25, 50, 100 и 175 мл/г 10% HCl до 61, 65, 66 и 65 м²/г соответственно (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав и сорбционные свойства глауконита, обработанного 10% HCl

| Глауконит | Содержание оксидов, мас.% | | | | | | | S _{уд} , м ² /г |
|----------------------------|--------------------------------|------------------|------|-----|------------------|-----|------------------|--|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | FeO | MgO | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | |
| Исходный | 11.6 | 58.3 | 20.8 | 3.6 | 4.6 | 0.5 | 0.5 | 29.0 |
| Обработанный 10% HCl, мл/г | | | | | | | | |
| 25 | 11.5 | 58.6 | 20.7 | 3.6 | 4.6 | 0.5 | 0.5 | 61.0 |
| 50 | 11.4 | 59.6 | 20.1 | 3.4 | 4.5 | 0.5 | 0.5 | 65.0 |
| 100 | 11.3 | 60.0 | 20.0 | 3.4 | 4.4 | 0.4 | 0.5 | 66.0 |
| 175 | 11.0 | 60.7 | 19.7 | 3.3 | 4.4 | 0.4 | 0.5 | 65.0 |

На исходном глауконите при концентрации катализатора 3.0 мас.% и температуре реакции 150 °С конверсия α -пинена достигает 85% за 5 ч, при этом содержание камфена и дипентена в изомеризате ~ 14.0 и 18.0 мас.% соответственно. Второй основной компонент скипидара – 3-карена в этих условиях не превращается [33].

Изомеризацию скипидара на модифицированном глауконите проводили в присутствии 1.0 мас.% катализатора при температуре 140 °С в течение 5 ч (табл. 2).

Таблица 2. Конверсия основных компонентов скипидара и содержание продуктов его изомеризации в присутствии глауконита, обработанного при 50 °С различными количествами кислоты

| Глауконит | Конверсия α -пинена | Конверсия 3-карена | Состав изомеризатов, мас.% | | | | | | | | | | |
|----------------------------|----------------------------|--------------------|----------------------------|-----------|--------|----------------|---------|--------------------|----------|--------------------|-----------------|------------|----------------------|
| | | | фенхены | трициклен | камфен | β -пинен | 2-карен | α -терпинен | дипентен | γ -терпинен | <i>n</i> -цимол | терпинолен | Неидентифицированные |
| Исходный | 18.6 | – | 0.2 | – | 4.3 | 1.2 | – | 1.0 | 10.5 | 0.8 | 1.2 | 3.9 | 3.2 |
| Обработанный 10% HCl, мл/г | | | | | | | | | | | | | |
| 25 | 2.1 | 5.6 | 0.4 | 1.1 | 14.9 | 1.5 | 1.0 | 3.5 | 14.5 | 1.8 | 2.8 | 5.6 | 3.4 |
| 50 | 94.3 | 22.8 | 0.6 | 1.8 | 19.3 | 0.3 | 3.1 | 6.4 | 15.5 | 3.5 | 5.0 | 8.7 | 7.1 |
| 100 | 93.1 | 24.0 | 0.5 | 1.9 | 19.0 | 0.1 | 2.6 | 6.7 | 14.7 | 3.6 | 6.7 | 8.2 | 7.3 |
| 175 | 88.8 | 16.5 | 0.4 | 1.5 | 17.4 | – | 2.1 | 6.0 | 16.6 | 3.2 | 5.1 | 8.5 | 5.4 |

Основными продуктами реакции являются камфен и дипентен. Максимальная конверсия α -пинена (94.3%) наблюдается на образце, обработанном 50 мл/г 10% HCl, а конверсия 3-карена составляет 22.8%. Наибольшая степень превращения 3-карена (24.0%) достигается в присутствии глауконита, активированного 100 мл/г 10% HCl, в то время как конверсия α -пинена составляет 93.1%. В первом случае наблюдается наибольшее содержание в изомеризате камфена и дипентена (19.3 и 15.5 мас.% соответственно) при использовании меньшего объема активирующей кислоты. Таким образом, для получения камфена и дипентена из скипидара наиболее эффективным является количество модификатора 50 мл/г.

Влияние температуры кислотной обработки образцов глауконита на его химический состав, величину удельной поверхности и каталитические свойства в реакции изомеризации скипидара изучали при использовании оптимального количества 10% HCl (50 мл/г).

Удельная поверхность исходного глауконита составляет 29.0 м²/г и возрастает после его кислотной обработки при 30–90 °С до 53.0–162.0 м²/г (табл. 3).

Таблица 3. Химический состав и удельная поверхность образцов глауконита

| Глауконит | Содержание оксидов, мас.% | | | | | | | $S_{уд.}$ м ² /г |
|---|--------------------------------|------------------|------|-----|------------------|-----|------------------|--------------------------------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | FeO | MgO | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | |
| Исходный | 11.6 | 58.3 | 20.8 | 3.6 | 4.6 | 0.5 | 0.5 | 29.0 |
| Обработанный 10% HCl при температуре, °C | | | | | | | | |
| 30 | 11.5 | 58.9 | 20.5 | 3.5 | 4.6 | 0.5 | 0.5 | 53.0 |
| 50 | 11.4 | 59.6 | 20.1 | 3.4 | 4.5 | 0.5 | 0.5 | 65.0 |
| 70 | 10.8 | 61.7 | 19.1 | 3.1 | 4.4 | 0.4 | 0.5 | 77.0 |
| 90 | 7.8 | 72.7 | 13.7 | 2.1 | 2.8 | 0.3 | 0.4 | 162.0 |

Активация глауконита соляной кислотой при 30–70 °C приводит к уменьшению содержания в нем Al₂O₃ на 1.0–7.0, FeO – на 2.0–8.0, MgO – на 2.0–13.0, K₂O – на 1.0–5.0, CaO – на 4.0–24.0% (табл. 3). После обработки катализатора при 90 °C количество Al₂O₃, FeO, MgO, K₂O и CaO уменьшается на 31.0, 34.0, 43.0, 39.0, 32.0% соответственно. Таким образом, количество «вымываемых» катионов возрастает с увеличением температуры кислотной модификации. Среди каркасных катионов наиболее устойчивым к действию 10% HCl является Al³⁺, а наименее – Mg²⁺.

Процесс изомеризации скипидара проводили при температуре 140 °C в присутствии 1 мас.% катализатора. На глауконите, активированном при 30 °C, конверсия α-пинена за 5 ч опыта достигает 77.9, при 50 °C – 94.3 и 70 °C – 93.0% (рис. 4). За это же время на катализаторе, обработанном при 90 °C, происходит практически полное превращение α-пинена (99.8%). В условиях реакции конверсия 3-карена за 5 ч опыта на образцах, модифицированных при 30, 50 и 70 °C, составляет 12.0, 22.8 и 15.0% соответственно. На глауконите, активированном при 90 °C, за это же время наблюдается максимальная степень превращения 3-карена (49.1%). Однако, как видно из табл. 4, в присутствии данного образца конверсия α-пинена достигает высоких значений (94.4%) всего за 1.5 ч реакции, а 3-карен за это время превращается только на 17.3%.

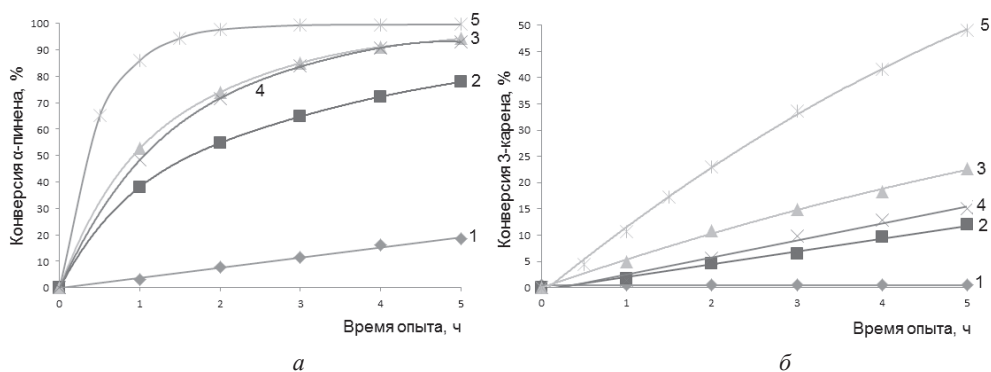


Рис. 4. Кинетика конверсии α-пинена (а) и 3-карена (б) в присутствии исходного глауконита (1) и обработанного 50 мл/г 10% HCl при различных температурах: 30 °C – 2; 50 °C – 3; 70 °C – 4 и 90 °C – 5

На глауконите, модифицированном при 30, 50 и 70 °С, за 5 ч реакции концентрация камфена в смеси составляет 16.5, 19.3 и 19.5 мас.%, дипентена – 15.0, 15.5 и 14.7 мас.% соответственно. В присутствии катализатора, обработанного при 90 °С, за это время наблюдается наибольшая концентрация камфена в изомеризате (21.8 мас.%), а количество дипентена уже через 1.5 ч достигает максимума (15.0 мас.%) и уменьшается за 5 ч реакции до 7.2 мас.% (табл. 4).

Таблица 4. Конверсия основных компонентов скипидара и содержание продуктов его изомеризации в присутствии глауконита, обработанного 50 мл/г 10% HCl при различных температурах

| Глауконит | Конверсия α -пинена | Конверсия 3-карена | Состав изомеризата, мас.% | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------------|-----------|--------|----------------|---------|--------------------|----------|--------------------|-----------------|------------|----------------------|
| | | | фенхены | трициклен | камфен | β -пинен | 2-карен | α -терпинен | дипентен | γ -терпинен | <i>n</i> -цимол | терпинолен | Неидентифицированные |
| Исходный | 18.6 | – | 0.2 | – | 4.3 | 1.2 | – | 1.0 | 10.5 | 0.8 | 1.2 | 4.0 | 0.5 |
| Обработанный при температуре, °С | | | | | | | | | | | | | |
| 30 | 77.9 | 12.0 | 0.8 | 1.4 | 16.5 | 0.1 | 2.9 | 5.1 | 15.0 | 2.7 | 4.4 | 6.4 | 4.3 |
| 50 | 94.3 | 22.7 | 0.6 | 1.8 | 19.3 | 0.3 | 3.1 | 6.4 | 15.5 | 3.5 | 5.0 | 8.7 | 7.1 |
| 70 | 93.0 | 15.0 | 0.6 | 1.9 | 19.5 | 0.1 | 2.4 | 7.6 | 14.7 | 3.5 | 6.0 | 7.5 | 5.7 |
| 90 | 99.8 | 49.1 | 0.6 | 3.9 | 21.8 | 0.7 | 3.6 | 10 | 7.2 | 5.5 | 13.0 | 5.8 | 11.2 |
| 90* | 94.4 | 17.3 | 0.6 | 1.5 | 17.5 | 0.3 | 2.1 | 6.6 | 15 | 3.2 | 3.9 | 7.8 | 11.5 |

*Время реакции 1.5 ч.

Среди исследованных образцов катализаторов максимальный выход камфена и дипентена (19.3 и 15.5 мас.% соответственно) наблюдается в случае глауконита, модифицированного 50 мл/г 10% HCl при температуре 50 °С.

Таким образом, в присутствии глауконита, независимо от условий его активации соляной кислотой, скипидар главным образом превращается в камфен и дипентен. Концентрации 2-карена и *n*-цимола в смеси – низкие и не превышают ~ 3 и 7 мас.% соответственно. Это связано с тем, что изомеризация 3-карена происходит значительно медленнее, чем α -пинена: при конверсии α -пинена свыше 90% степень превращения 3-карена составляет не более 23%, что соответствует массовой конверсии 3-карена ~ 10%, т. е. при совместной изомеризации обоих основных компонентов скипидара основная масса продуктов образуется из α -пинена и лишь около 10 мас.% – из 3-карена. Только в присутствии наиболее активного образца (обработанного 50 мл/г 10% HCl при 90 °С) конверсия 3-карена достигает достаточно высоких значений (до 49.1%), но к этому времени α -пинен, который значительно лучше сорбируется на поверхности катализатора, чем продукты его изомеризации [10], практически полностью расходуется, а накопленный в реакции дипентен подвергается

превращениям с образованием смеси моноциклических продуктов. В этих условиях также начинают протекать реакции полимеризации и катализатор дезактивируется.

Из этого следует, что скипидар можно использовать как сырье для получения камфена и дипентена, без предварительного выделения пиненовой фракции, тем самым исключая стадию вакуумной ректификации скипидара. С целью получения 2-карена и *n*-цимола 3-карен необходимо подвергать процессу изомеризации отдельно от α -пинена в присутствии более активного катализатора, чем при изомеризации скипидара, что представляет интерес для дальнейших исследований.

Литература

- [1] Сеньков Г. М., Сидоренко А. Ю., Агабеков В. Е. // Вес. НАН Беларуси. Сер. хім. навук. 2013. № 4. С. 43.
- [2] Радбиль А. Б. Автореф. дис. ... д-ра., техн. наук. Красноярск, 2009. 40 с.
- [3] Выродов В. А., Кислицин А. Н., Глухарева М. И. Технология лесохимических производств. М.: Лесн. пром-сть, 1987. 352 с.
- [4] Хейфиц Л. А., Дашунин И. М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. М.: Химия, 1994. 256 с.
- [5] Шулов Л. М., Хейфиц Л. А. Душистые вещества и полупродукты парфюмерно-косметического производства. М.: Агропромиздат, 1990. 208 с.
- [6] Агабеков В. Е., Сеньков Г. М. // Катализ в промышленности. 2007. № 4. С. 38.
- [7] Соболева С. В. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2001. 22 с.
- [8] Comelli N. A., Ponzi E. N., Ponzi M. I. // J. of the American Oil Chemists' Society. 2005. Vol. 82, N 7. P. 531.
- [9] Corma A., Iborra S., Velty A. // Chem. Rev. 2007. Vol. 107, N 6. P. 2411.
- [10] Agabekov V. E., Sen'kov G. M., Sidorenko A. Yu. et al. // Catalysis in Industry. 2011. Vol. 3, N 4. P. 319.
- [11] Gunduz G., Murzin D. Yu. // React. Kinet. Catal. Lett. 2002. Vol. 75, N 2. P. 231.
- [12] Yadav M. Kr., Chudasama C. D., Jasra R. V. // J. of Molecular Catal. A: Chemical. 2004. Vol. 216, N 1. P. 51.
- [13] Brown D. R., Rhodes C. N. // Catal. Lett. 1997. Vol. 45. P. 35.
- [14] Сидоренко А. Ю., Сеньков Г. М., Агабеков В. Е. // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Сб. тез. докл. XIX съезда. Волгоград, 2011. Т. 2. С. 570.
- [15] Volcho K. P., Salakhutdinov N. F. // Mini-Reviews in Org. Chem. 2008. Vol. 5. P. 345.
- [16] Ильина И. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2009. 19 с.
- [17] Сеньков Г. М., Сидоренко А. Ю., Агабеков В. Е. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (РЕАКТИВ–2009): Сб. науч. тр. XXII Междунар. науч.-техн. конф. Уфа, 2009. С. 75.
- [18] Mervat S. Hassan, Hassan M. Baioumy // Clays and clay minerals. 2006. Vol. 54, N 4. P. 491.
- [19] Srasra E., Trabels-Ayedi M. // Applied Clay Science. 2000. Vol. 17. P. 71.
- [20] Volzone C., Masini O., Comelli N. A. et al. // Materials Chemistry and Physics. 2005. Vol. 93. P. 296.
- [21] Комаров В. С. Синтез и регулирование пористой структуры адсорбентов. Минск: Бел. изд. Тов-во «Хата», 2003. 276 с.
- [22] Сидоренко А. Ю., Сеньков Г. М., Агабеков В. Е. // Химия и полная переработка биомассы леса: Сб. науч. тр. IV Всерос. конф. СПб., 2010. С. 94.
- [23] Левченко М. Л. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2009. 27 с.
- [24] Рудаков Г. А. Химия и технология камфары. М.: Лесн. пром-сть, 1976. 234 с.

[25] Симакова И. Л., Семиколонов В. А. // Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности: Сб. науч. тр. II Междунар. науч. конф. Пермь, 2004. С. 36.

[26] Ильина И. И., Максимчук Н. В., Семиколонов В. А. // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII, № 3. С. 39.

[27] Зандерманн В. Природные смолы, скипидары, таловое масло (химия и технология). М.: Лесн. пром-сть, 1964. 576 с.

[28] Дучинская Ю. И., Чебышев А. Г. Производство синтетических душистых веществ. М.: Недра, 1959. 342 с.

[29] Локтионова И. В., Радбиль А. Б., Золин Б. А. // Химия растительного сырья. 2006. № 3. С. 17.

[30] Лазарев Д. В. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М. 2000. 17 с.

[31] Утенкова Д. Б., Сидоренко А. Ю., Сеньков Г. М., Агабеков В. Е. // Альтернативные источники сырья и топлива: Сб. науч. тр. IV Междунар. научн.-техн. конф. Минск, 2013. С. 39.

[32] Карнаухова А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.

[33] Утенкова Д. Б., Сеньков Г. М., Сидоренко А. Ю. и др. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (РЕАКТИВ–2012): Сб. науч. тр. XXVI Междунар. науч.-техн. конф. Минск, 2012. С. 40.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА С ОБРАЗОВАНИЕМ ВОДОРОДА И НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

М. В. Попов¹⁾, Д. А. Першина¹⁾, Г. Г. Кувшинов²⁾

¹⁾Новосибирский государственный технический университет,
Россия, 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,
e-mail: popovmaxvik@gmail.com

²⁾Сочинский государственный университет,
Россия, 354008, г. Сочи, пр. Политехнический, 7,
e-mail: gennady.kuvshinov@gmail.com

Реферат: представлены результаты экспериментального исследования влияния температуры и давления на процесс разложения метана с образованием водорода и нановолокнистого углерода на Ni-Si катализаторе. Установлено, что с увеличением давления возрастает суммарный выход водорода и нановолокнистого углерода за период дезактивации катализатора. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем выше температура процесса. Показано, что повышение давления позволяет расширить температурный диапазон процесса без снижения суммарного выхода полезных продуктов.

Ключевые слова: катализ, водород, водородная энергетика, нановолокнистый углерод.

Известно, что замена традиционных видов топлива на альтернативные водородсодержащие топливные смеси позволяет повысить КПД и снизить количество выбросов газопоршневых ТЭС, автономных энергоустановок, автомобильного и других видов транспорта [1]. Традиционные способы получения водорода, такие, как паровая конверсия метана, газификация угля или электролиз воды, пока не обеспечивают экономическую целесообразность применения водорода в энергетике [2].

Поэтому на сегодняшний день актуальной задачей для развития малой водородной энергетики является разработка технологии, позволяющей получать водородсодержащее топливо с высокой концентрацией водорода без примесей оксидов углерода. Таким способом является каталитический пиролиз углеводородов [3].

В данной работе рассмотрен процесс получения водорода каталитическим пиролизом метана по реакции $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$ на биметаллическом Ni-содержащем катализаторе при различных температурах и давлениях.

Помимо водорода в ходе реакции образуется ценный продукт – нановолокнистый углерод (НВУ), который может быть использован, например, в качестве наполнителя в композиционных материалах [4], как реагент для синтеза тугоплавких материалов (карбид бора, хрома, циркония, ванадия, титана) [5].

Одними из наиболее перспективных для промышленного применения катализаторов рассматриваемого процесса являются никель-медные катализаторы. По данным [1], повышение давления в реакторе позволяет значительно

повысить суммарные удельные выходы продуктов реакции, получаемых при разложении метана в присутствии Ni-Cu-катализаторов. Отсутствие систематических исследований по комплексному влиянию температуры и давления на рассматриваемый процесс пиролиза метана делает данную работу актуальной.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили с использованием проточной каталитической установки Autoclave Engineers BTRS-Jn. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

В качестве исходного углеводородного газа использовали чистый метан 99.99 об.%. Газы подавали в реактор из баллонов через редуктор, расход исходного газа, подаваемого в реактор, контролировался автоматическим многоканальным регулятором расхода. Реактор размещался в трубчатой электропечи, выполнявшей роль термостата. Температура поддерживалась с точностью до 1 °С. Катализатор засыпался на подложку внутри реактора. Нагрев системы с катализатором до заданной температуры реакции осуществлялся в среде аргона с последующим переключением на метан. Давление в системе регулировалось и контролировалось с точностью до 0.14 атм регулятором обратного давления с манометром.

Измерения концентраций продуктов реакции в отходящих газах осуществлялись методом газовой хроматографии на хроматографе ХРОМОС ГХ-1000.

Катализатор, приготовленный методом соосаждения, содержал 82 мас.% Ni, 8 мас.% Cu, 10 мас.% Al₂O₃.

Допирование медью никелевого катализатора позволяет увеличить время работы катализатора до полной дезактивации, однако при этом снижается конверсия метана по сравнению с высокопроцентным никелевым катализатором [6].

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости конверсии метана от времени реакции, полученные при различных давлениях и температуре 600 °С. Установлено, что с увеличением давления от 1 до 10 атм увеличивается время жизни катализатора от 16 до 40 ч, а суммарный выход водорода – от 27 до 43 моль/г_{кат}.

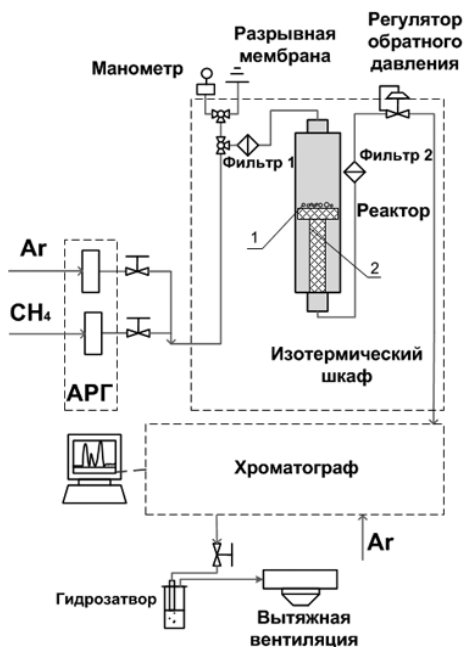


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки: 1 – слой катализатора; 2 – кварцевая подложка

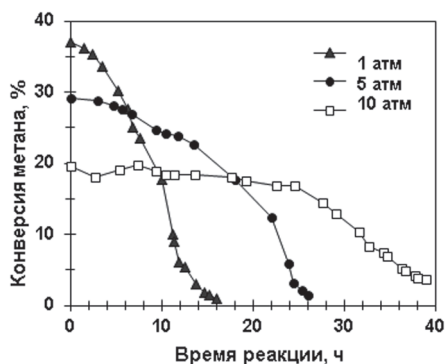


Рис. 2. Зависимость конверсии метана от времени реакции при различных давлениях и температуре 600 °С

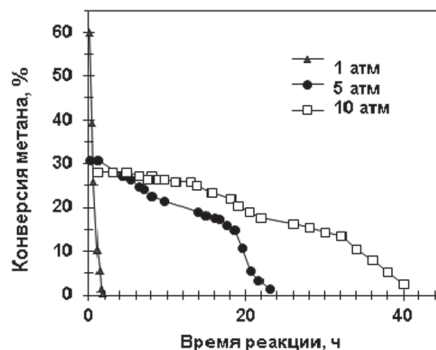


Рис.3. Зависимость конверсии метана от времени реакции при различных давлениях и температуре 675 °С

При давлении 10 атм с увеличением температуры время жизни катализатора изменяется незначительно и составляет приблизительно 40 ч. Из сопоставления данных, представленных на рис. 2 и 3, можно видеть, что при температуре 675 °С конверсия метана в среднем на 10% выше, чем при температуре 600 °С, а суммарный максимальный выход водорода составляет 54 моль/г_{кат}. Таким образом, достигаемые при давлении 10 атм суммарные выходы водорода и, соответственно, НВУ за период дезактивации катализатора при 675 °С больше, чем при 600 °С.

Необходимо отметить, что влияние давления на суммарный выход водорода и углерода проявляется более существенно при повышенных температурах, когда скорость дезактивации катализатора при нормальном давлении резко возрастает. Действительно, при 600 °С суммарный удельный выход водорода с увеличением давления выше 3 атм изменяется незначительно, в то время как при 675 °С удельный выход водорода возрастает с увеличением давления от атмосферного до 10 атм более чем в 10 раз.

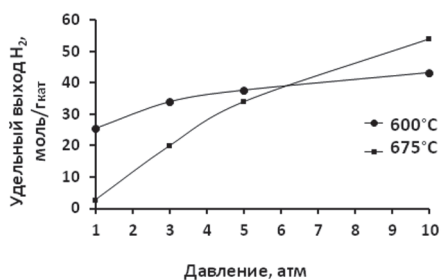


Рис. 4. Зависимость удельного выхода водорода от давления при температурах 600 и 675 °С

Из графиков, представленных на рис. 4, видно, что при увеличении температуры от 600 до 675 °С при атмосферном давлении суммарный выход водорода снижается на порядок, однако по мере увеличения давления это различие уменьшается, и при давлении около 6 атм выход не зависит от температуры. Такое поведение кривых суммарного выхода можно объяснить тем, что при увеличении давления эффект дезактивации катализатора вследствие увеличения температуры компенсируется

повышением времени жизни катализатора, обусловленным увеличением парциального давления водорода в результате увеличения общего давления, несмотря на смещение термодинамического равновесия при повышении давления в сторону относительного снижения концентрации водорода в реакторе.

Можно ожидать, что дальнейшее увеличение давления позволит достаточно эффективно проводить процесс при еще более высоких температурах, что может оказаться полезным с точки зрения управления свойствами получаемого нановолокнистого углерода. Действительно, известно [7], что температура является одним из главных параметров, влияющих на структуру и морфологию нановолокнистого углерода, получаемого на основе каталитического разложения углеводородов. Однако при атмосферном давлении диапазон варьирования температур ограничен областью интенсивной дезактивации катализатора. Очевидно, что переход к более высоким давлениям расширяет температурный диапазон эффективного ведения процесса.

Таким образом, установлено, что с увеличением давления возрастает суммарный выход водорода и нановолокнистого углерода за период дезактивации катализатора. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем выше температура процесса. Показано, что повышение давления позволяет расширить температурный диапазон процесса без снижения суммарного выхода полезных продуктов, что может обеспечить дополнительную возможность управления свойствами получаемого нановолокнистого углерода при коммерческой реализации разрабатываемой технологии.

Литература

- [1] Кувшинов Г. Г., Попов М. В., Соловьев Е. А. и др. // Европейский исследователь. 2012. Вып. 36, № 12-1. С. 2102.
- [2] Пучков Л. А., Воробьев Б. М., Васючков Ю. Ф. // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2006. № 1. С. 210.
- [3] Kuvshinov G. G., Mogilnykh Yu. I., Kuvshinov D. G. et al. // Proceedings of the 11-th World Hydrogen Energy Conf., Stuttgart (Germany), 1996. P. 2.
- [4] Баннов А. Г., Кувшинов Г. Г. // Материаловедение. 2011. № 10. С. 47.
- [5] Крутский Ю. Л., Баннов А. Г., Соколов В. В. и др. // Рос. нанотехнологии. 2013. № 3-4. С. 22.
- [6] Reshetenko T. V., Avdeeva L. B., Ismagilov Z. R. et al. // Applied Catalysis A: General 2003. Vol. 247. P. 51.
- [7] Kuvshinov G. G., Chukanov I. S., Krutsky Y. L. et al. // Carbon. 2009. Vol. 47. P. 215.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПАРОВЫМ РИФОРМИНГОМ ЭТАНОЛА НА ФЕРРИТАХ

И. Л. Столярчук, Л. Ю. Долгих, И. В. Василенко, Ю. И. Пятницкий,
П. Е. Стрижак

*Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины,
Украина, 03028, г. Киев, пр. Науки, 31,
e-mail: irina_leonidovna@ukr.net*

Реферат: исследован процесс парового риформинга этанола на катализаторах – ферритах шпинельного типа MFe_2O_4 ($M = Ni, Co, Mn$). Установлено, что максимальный выход водорода получен для феррита марганца, при этом кристаллическая структура $MnFe_2O_4$ остается практически неизменной в отличие от $NiFe_2O_4$ и $CoFe_2O_4$, которые в условиях катализа подвергаются восстановлению.

Ключевые слова: этанол, паровой риформинг, катализатор, ферриты, водород.

В настоящее время паровой риформинг этанола (ПРЭ)



рассматривается как перспективный способ получения водорода для его дальнейшего использования как моторного топлива или в топливных ячейках [1–3]. При отсутствии побочных продуктов 50% водорода может быть получено из воды, остальные 50% – из этанола. Получение водорода ПРЭ относится к возобновляемым источникам энергии, так как этанол может быть получен переработкой возобновляемого растительного сырья – биомассы. Наиболее распространенной и давно освоенной технологией получения этанола является ферментативная переработка сахара и крахмала, в результате которой образуется водно-спиртовая смесь (порядка 12–15 об.% этанола), называемая в литературе биоэтанолом. Однако крахмал и сахар принадлежат к пищевым продуктам, недостаток которых для многих стран является не менее острой проблемой, чем энергетическая. Поэтому в последнее время разрабатывается более сложная технология получения биоэтанола, основанная на переработке отходов сельскохозяйственного производства (соломы, древесных стружек и т. п.). В целом процесс получения биоэтанола тщательно изучен и непрерывно оптимизируется. Важно также отметить, что весь цикл от роста растений до паровой конверсии биоэтанола можно рассматривать как замкнутый по CO_2 , поскольку выделяющийся в реакции (I) CO_2 поглощается в ходе роста растений. Поэтому данная технология не приводит к увеличению концентрации углекислого газа в атмосфере.

Еще одним достоинством процесса является теоретическая возможность получения 100%-ного выхода водорода при достаточно низких температурах. Об этом свидетельствуют приведенные ниже термодинамические расчеты.

Для ПРЭ используются разнообразные катализаторы, в подавляющем большинстве это были нанесенные металлы [1–3]. Применяется только ограниченное число катализаторов другого типа и среди них сложные оксиды [4–8]. Следует отметить, что шпинель NiAl_2O_4 проявила высокую активность и стабильность при 550 °С; при этом кристаллическая структура NiAl_2O_4 оставалась практически неизменной в условиях реакции, тогда как шпинели NiMn_2O_4 и NiFe_2O_4 в разной степени восстанавливались [5]. Высокую эффективность в процессе ПРЭ демонстрировали шпинели MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}$, Zn или Ni) [6]. Катализаторы на основе перовскитов La_2NiO_4 , $\text{LaFe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_3$ и $\text{LaCo}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ также оказались достаточно активными и селективными в процессе ПРЭ, хотя и разрушались в ходе катализа [6, 7]. Недавно было показано, что катализаторы, полученные на основе обогащенного калием гидротальцита $[\text{Co}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, характеризуются высокой активностью в процессе ПРЭ, при этом не восстанавливаются до металлического кобальта, т. е. активна именно оксидная фаза [8]. Таким образом, согласно данным литературы, перспективными для получения водорода с помощью парового риформинга этанола являются сложные оксидные катализаторы.

Целью данной работы является сравнительное исследование в процессе ПРЭ каталитического действия сложных оксидных катализаторов – ферритов шпинельного типа MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}$, Co , Mn).

Анализ термодинамики процесса ПРЭ

Термодинамические расчеты проводили при использовании констант равновесия K_p , для отдельных реакций ПРЭ как функции температуры T :

$$\ln K_p = AT^{-1} + B \ln T + CT + DT^2 + E. \quad (1)$$

Численные значения коэффициентов A , B , C , D и E определяли при использовании термодинамических параметров [9] для температур 500, 700 и 900 К. Состав реакционной смеси для заданных условий ПРЭ находили с помощью программы, детально описанной в методике [10]. Все расчеты проводили при атмосферном давлении.

На рис. 1 приведены температурные зависимости равновесного выхода водорода ($Y_{\text{H}_2,eq}$) при различных составах исходной водно-спиртовой смеси. Здесь и ниже принимается, что 100%-ный выход водорода соответствует образованию 6 молей H_2 из 1 моля исходного этанола согласно стехиометрии реакции (I). Как видно, для биоэтанола ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 19$) 100%-ный выход водорода достигается уже около 150 °С, при более низких значениях соотношения вода/этанол достижение 100%-ного выхода наступает при более высокой температуре.

В процессе ПРЭ протекает ряд побочных реакций, которые влияют на выход водорода. Основные из этих реакций следующие:

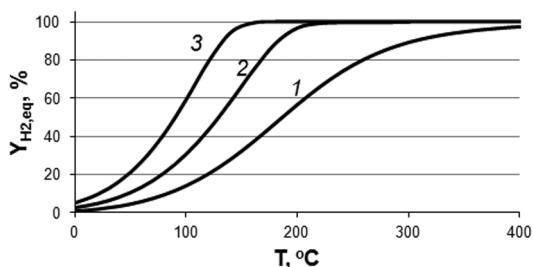
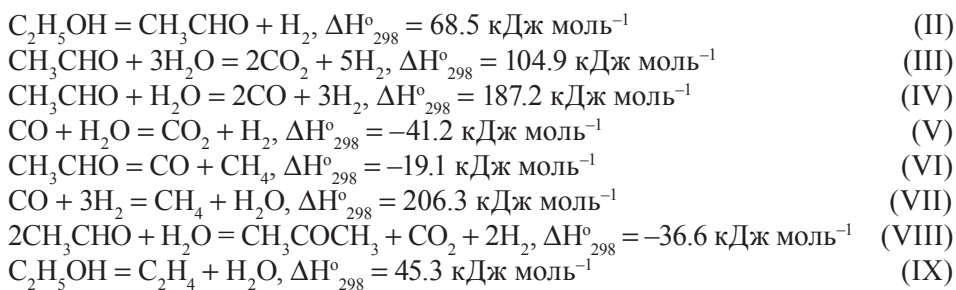


Рис. 1. Температурные зависимости равновесного выхода водорода в реакции (I) при $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3$ – стехиометрическая смесь (кривая 1); $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 8$ (кривая 2); $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 19$ – биоэтанол (кривая 3)

Протекание ПРЭ только по реакциям (II) и (III), т. е. с промежуточным образованием ацетальдегида, приводит к практически таким же выходам водорода, что и для прямой реакции (I), поскольку в этом случае равновесное содержание ацетальдегида в продуктах реакции крайне мало: его максимальное значение составляет 0.8% при 300 °С для стехиометрической смеси этанола и воды и 0.01% при 100 °С для биоэтанола ($\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:19$). Протекание же реакций, в которых образуются все побочные продукты (схемы реакций (II)–(IX)), приводит к понижению равновесного выхода водорода, при этом в тем большей степени, чем меньше отношение вода/этанол (рис. 2).

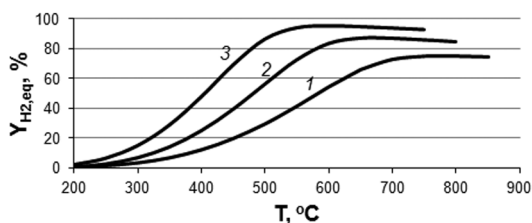


Рис. 2. Температурные зависимости равновесного выхода водорода при $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 3$ – стехиометрическая смесь (кривая 1); $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 8$ (кривая 2); $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 19$ – биоэтанол (кривая 3); выход рассчитан по уравнениям (II)–(IX)

На рис. 3 приведены равновесные значения концентраций продуктов реакций (II)–(IX) в зависимости от температуры. Во всем диапазоне температур

равновесная степень превращения этанола равна 100%; равновесные концентрации ацетальдегида, ацетона и этилена пренебрежимо малы. При использовании биоэтанола максимальный выход водорода, 95.3%, достигается при 600 °С, равновесные концентрации H_2 , CO_2 , CO и CH_4 составляют 74.10, 22.65, 3.14 и 0.12% соответственно; при использовании стехиометрической смеси максимальный выход водорода, 74.7%, достигается при 800 °С, концентрации H_2 , CO_2 , CO и CH_4 составляют 69.16, 7.86, 22.85 и 0.13% соответственно.

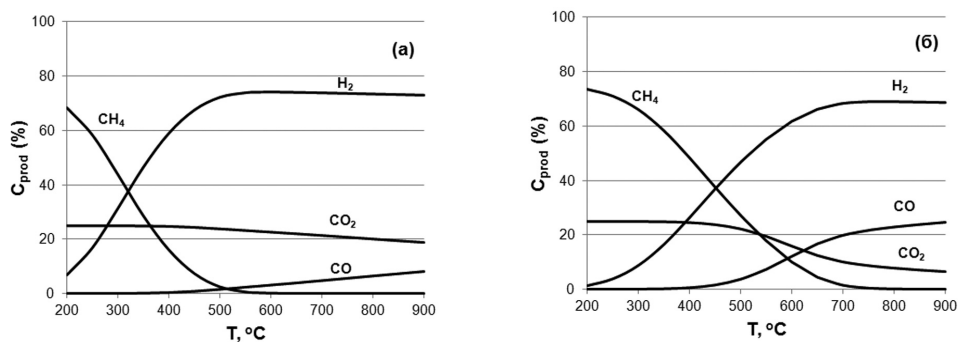
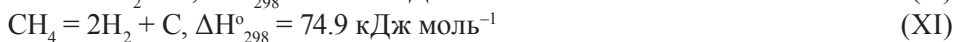


Рис. 3. Температурные зависимости равновесных концентраций продуктов ПРЭ при $EtOH:H_2O = 1:19$ – биоэтанол (а); $EtOH:H_2O = 1:3$ – стехиометрическая смесь (б)

На практике эти параметры могут быть улучшены, если используемый катализатор не ускоряет реакцию (IV), идущую с образованием CO , и реакцию водяного сдвига (V). Это приведет к отсутствию в продуктах реакции CO , который является нежелательной примесью в водороде. Наиболее благоприятный путь реакции с термодинамической точки зрения состоит в превращении этанола в водород и углекислый газ без промежуточного образования в газовой фазе CO и CH_4 , при этом все превращения в целевые продукты (CO_2 и H_2) происходят на поверхности катализатора и реакция водяного сдвига не протекает.

Одним из нежелательных процессов ПРЭ на катализаторах является образование отложений углерода. Известны такие типичные реакции их образования: реакция Будуара, крекинга метана и реакция, обратная реакции газификации угля водяным паром:



На рис. 4 показаны области образования и отсутствия углерода в условиях термодинамического равновесия процесса ПРЭ, идущего с получением H_2 , ацетальдегида, CO_2 , CO и CH_4 . Разделительная линия отвечает термодинамическому равновесию реакции (X), в которой $K_{p,X} = P_{CO_2} / P_{CO}$ (P_{CO_2} и P_{CO} – парциальные давления CO_2 и CO в условиях термодинамического равновесия процесса ПРЭ). Видно, что при фиксированных составах исходной реакцион-

ной смеси углерод появляется при пониженных температурах (для стехиометрической смеси вода–этанол при температурах ниже 236 °С). Заметим, что положение разделительной линии между областями существования углерода будет точно таким же, как на рис. 4, при использовании в расчетах реакций образования углерода (XI) и (XII), поскольку в рамках системы стехиометрических уравнений (I) – (XII) только одно из уравнений (X), (XI) и (XII) является линейно независимым.

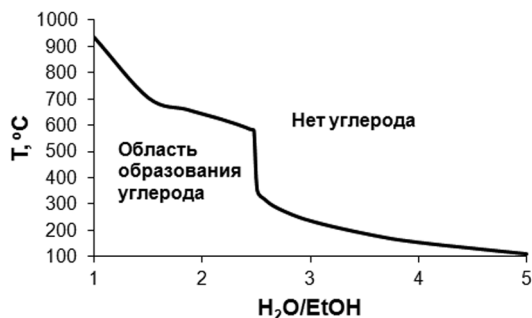


Рис. 4. Образование отложений углерода на катализаторах

Экспериментальная часть

Синтез ферритов MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Ni$) осуществляли разложением гетероядерных комплексов $[MFe_2O(CH_3COO)_6(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ по методике [11]. Использование гетероядерных комплексов позволяло получать ферриты с точным стехиометрическим соотношением $Fe/M = 2$. Полученные ферриты прокаливались 5 ч при 250 °С и характеризовались.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance, трубка с Co анодом, $\lambda = 0,179$ нм, шаг $2\theta = 0,02^\circ$, время экспозиции 10 с/шаг. Фазовый состав образцов определялся путем сравнения положения рефлексов с дифрактограммами в базе данных ICDD PDF-2 Version 2.0602 (2006). Электронно-микроскопические исследования осуществляли на просвечивающем электронном микроскопе ПЕМ-125К («SELMI», Украина) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Содержание углерода в катализаторе после проведения на нем процесса ПРЭ определяли с помощью анализатора Carlo Erba 1106. Определение удельной поверхности катализаторов проводили методом тепловой десорбции азота при использовании газовой смеси 10% N_2 в гелии; эталоном служил образец Al_2O_3 с удельной поверхностью 105 m^2/g .

Исследование каталитических свойств ферритов проводили в проточном кварцевом реакторе в интервале температур 250–700 °С. Методики каталитических опытов и анализа реакционной смеси подробно описаны нами ранее [12]. Катализатор (навеска ~1 г, размер гранул 1–2 мм) помещался в реактор между двумя слоями из кварцевых гранул того же размера. После завершения

каталитических измерений при 700 °С катализатор охлаждался до комнатной температуры в потоке N₂, после чего проводилось определение его физико-химических свойств.

Конверсию этанола X (%) и селективность по углеродсодержащим продуктам S_{C_n} (%), рассчитывали по формулам

$$X = \frac{\sum nF_{C_n}}{2F_{Et,in}} \cdot 100, \quad (2)$$

$$S_{C_n} = \frac{nF_{C_n}}{\sum nF_{C_n}} \cdot 100, \quad (3)$$

где n – число атомов углерода в продукте C_n ; $F_{Et,in}$ – скорость потока этанола, моль·ч⁻¹, на входе в реактор; F_{C_n} – скорости потока соответствующих продуктов реакции, моль·ч⁻¹.

Селективность по водороду S_{H_2} принималась равной 100%, когда 6 молей H₂ образуются из 1 моля прореагировавшего этанола в соответствии со стехиометрией реакции (I). Тогда:

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{3\sum nF_{C_n}} \cdot 100, \quad (4)$$

где F_{H_2} – скорость потока водорода, моль · ч⁻¹.

Выход водорода Y_{H_2} (%) рассчитывали по формуле:

$$Y_{H_2} = XS_{H_2} / 100. \quad (5)$$

Результаты и обсуждение

На рис. 5 представлены дифрактограммы образцов ферритов до катализа (кривые 1) и тех же образцов после катализа (кривые 2). Согласно этим данным, исходные образцы катализаторов представляют собой чистые фазы ферритов, имеющие кристаллическую структуру типа кубической шпинели с параметром ячейки $a = 8.4 \text{ \AA}$ (ICDD No. 01-074-2403, 00-022-1086, 01-070-8730). Дифракционные рефлексы при $2\theta = 21.6^\circ$; 34.8° ; 41.1° ; 49.8° ; 66.3° и 73.3° были отнесены к плоскостям (111); (220); (311); (400); (333); (440) соответственно. Рассчитанные по уравнению Шеррера для рефлекса (311) размеры кристаллитов составили 8 нм. Согласно полученным нами данным ПЭМ, исходные образцы катализаторов состоят из частиц со средним диаметром около 8 нм (с узким распределением частиц по размерам), что находится в соответствии с данными рентгенофазового анализа (РФА). Удельные поверхности образцов NiFe₂O₄, CoFe₂O₄ и MnFe₂O₄ составили 69, 65 и 56 м²/г соответственно.

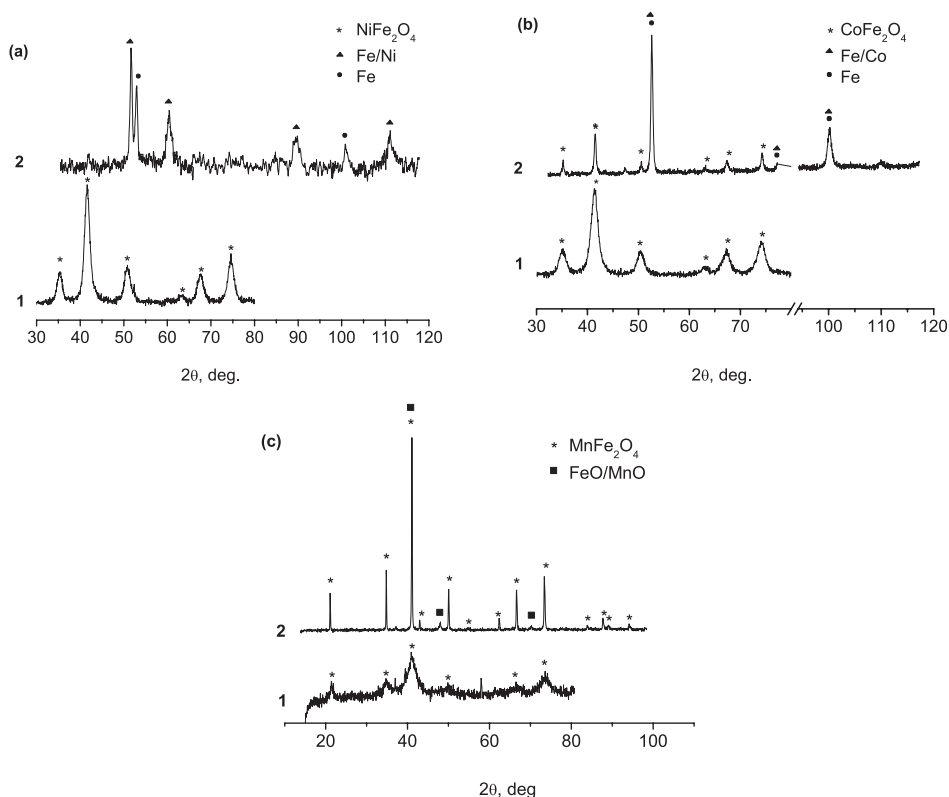


Рис. 5. Дифрактограммы образцов NiFe_2O_4 (a), CoFe_2O_4 (b) и MnFe_2O_4 (c) до (1) и после (2) катализа

После катализа наблюдалось сужение пиков на дифрактограммах образцов всех катализаторов, что свидетельствует об увеличении размера кристаллитов. Шпинель NiFe_2O_4 полностью восстановилась до металлического железа и Fe-Ni сплава, как следует из данных на рис. 5, a (рефлексов, отвечающих шпинели NiFe_2O_4 , не обнаружено). Шпинель CoFe_2O_4 восстановилась в высокой степени в металлический Fe и Fe/Co сплав; были обнаружены только малые количества исходного феррита (рис. 5, b). В отличие от ферритов Ni и Co кристаллическая структура шпинели MnFe_2O_4 практически не изменилась, данные РФА свидетельствуют только об образовании незначительных количеств сложного оксида FeO/MnO (ICDD No. 01-077-2360) как результата частичного восстановления феррита и об агломерации частиц катализатора (рис. 5, c). Данные РФА свидетельствуют, что стабильность ферритов в условиях процесса ПРЭ увеличивается в следующем ряду:



Этот ряд совпадает с рядом восстановимости простых оксидов NiO, CoO и MnO [13].

В таблице представлены температурные зависимости конверсии этанола и селективности для изученных ферритов. Все ферриты катализируют образование ацетальдегида по реакции дегидрирования этанола (II). Начиная с относительно низких температур – 300–350 °С, также образуется CO₂, что может быть следствием протекания целевой реакции (I) и/или парового риформинга ацетальдегида (III). Образование ацетона на MnFe₂O₄ может происходить по механизму, включающему альдольную конденсацию ацетальдегида и превращение альдольного соединения при его взаимодействии с кислородом поверхности катализатора (O_s) в поверхностный интермедиат с последующим его дегидрированием и декарбоксилированием [14, 15]. Поверхностный кислород O_s образуется за счет разложения воды H₂O = O_s + H₂, как это наблюдалось для CeO₂ [14] и некоторых других катализаторов [16]. Тогда суммарная реакция образования ацетона из ацетальдегида может быть выражена уравнением (VIII).

Температурные зависимости конверсии этанола (X) и селективности по продуктам в паровом риформинге этанола при начальных условиях: 2.7 об.% C₂H₅OH, 50 об.% H₂O (остальное N₂), скорость потока 0.17 моль·ч⁻¹

| t, °C | X, % | Селективность, % | | | | | | | |
|---|------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------|------------------------------------|----------------|
| | | CO | CO ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₄ | C ₃ H ₆ | CH ₃ CHO | (CH ₃) ₂ CO | H ₂ |
| <i>Катализатор: NiFe₂O₄</i> | | | | | | | | | |
| 250 | 2.6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 0 | 18.2 |
| 300 | 5.2 | 0 | 0 | 1.0 | 0 | 0 | 99.0 | 0 | 17.9 |
| 350 | 10.8 | 0 | 4.6 | 2.3 | 0 | 0 | 93.1 | 0 | 20.6 |
| 400 | 19.4 | 0 | 3.5 | 3.7 | 0 | 0 | 92.8 | 0 | 19.0 |
| 450 | 48.5 | 0 | 1.8 | 2.7 | 0.2 | 0 | 95.2 | 0 | 17.8 |
| 500 | 62.8 | 0 | 5.2 | 3.0 | 1.3 | 0 | 90.5 | 0 | 20.4 |
| 550 | 97.8 | 14.3 | 3.3 | 7.3 | 2.7 | 0 | 72.4 | 0 | 23.9 |
| 600 | 100 | 24.3 | 5.0 | 6.2 | 2.3 | 0 | 62.2 | 0 | 30.8 |
| 650 | 100 | 57.4 | 2.4 | 13.9 | 10.8 | 0.3 | 15.2 | 0 | 39.9 |
| 700 | 100 | 59.8 | 3.1 | 24.5 | 10.3 | 0.1 | 2.3 | 0 | 38.2 |
| <i>Катализатор: CoFe₂O₄</i> | | | | | | | | | |
| 250 | 8.8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 0 | 17.3 |
| 300 | 10.8 | 0 | 34.0 | 0.11 | 0 | 0 | 65.9 | 0 | 45.4 |
| 350 | 15.1 | 0 | 37.2 | 0.10 | 0.23 | 0 | 62.5 | 0 | 49.1 |
| 400 | 11.5 | 0 | 4.4 | 0.2 | 0.4 | 0 | 95.1 | 0 | 22.0 |
| 450 | 15.9 | 0 | 12.9 | 0.5 | 0.4 | 0 | 86.3 | 0 | 28.7 |
| 500 | 12.6 | 0 | 16.0 | 0.6 | 0.9 | 0 | 82.5 | 0 | 31.7 |
| 550 | 13.5 | 0 | 6.3 | 0.7 | 0.9 | 0 | 92.1 | 0 | 22.8 |
| 600 | 27.3 | 20.2 | 3.3 | 3.0 | 2.4 | 0 | 71.0 | 0 | 29.0 |
| 650 | 47.7 | 50.0 | 8.2 | 4.7 | 2.8 | 0 | 34.3 | 0 | 48.2 |
| 700 | 84.0 | 84.8 | 7.7 | 3.8 | 1.9 | 0 | 1.8 | 0 | 64.1 |
| <i>Катализатор: MnFe₂O₄</i> | | | | | | | | | |
| 300 | 0.64 | 0 | 51.3 | 0.21 | 5.3 | 0 | 43.1 | 0 | 59.6 |
| 350 | 1.50 | 0 | 66.8 | 0.14 | 8.2 | 0 | 24.9 | 0 | 72.2 |
| 400 | 14.3 | 0 | 37.8 | 0.1 | 5.8 | 0.1 | 1.7 | 54.5 | 44.9 |
| 450 | 26.5 | 0 | 48.6 | 0.2 | 5.4 | 0.1 | 1.4 | 44.2 | 54.6 |

| $t, ^\circ\text{C}$ | $X, \%$ | Селективность, % | | | | | | | |
|---------------------|---------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------|------------------------------------|----------------|
| | | CO | CO ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₆ | CH ₃ CHO | (CH ₃) ₂ CO | H ₂ |
| 500 | 45.6 | 0 | 59.9 | 0.3 | 4.6 | 0.1 | 0.8 | 34.2 | 64.4 |
| 550 | 47.6 | 0 | 81.4 | 0.4 | 1.0 | 0 | 0.8 | 16.4 | 84.1 |
| 600 | 80.4 | 0 | 89.8 | 1.6 | 2.1 | 0 | 2.6 | 3.9 | 91.0 |
| 650 | 100 | 0 | 92.5 | 4.3 | 2.9 | 0 | 0.3 | 0 | 94.6 |
| 700 | 100 | 11.0 | 83.8 | 3.3 | 1.8 | 0 | 0.0 | 0 | 93.0 |

В соответствии с [17] метан образуется при разложении ацетальдегида. Принимая во внимание отсутствие образования CO в наших экспериментах, когда образуется CH₄ (таблица), можно предположить следующий механизм образования метана: CH₃CHO = CH₄ + CO_S; H₂O = O_S + H₂; CO_S + O_S = CO₂.

Из таблицы следует немонотонный характер температурных зависимостей селективности по некоторым продуктам в случае ферритов никеля и кобальта. Это, по-видимому, связано с химическими и структурными изменениями этих ферритов в ходе катализа (рис. 5).

Превращения шпинелей в условиях ПРЭ, выраженные, очевидно, тем сильнее, чем выше температура, могут приводить к качественным различиям их каталитических свойств. В частности, отличительной особенностью MnFe₂O₄, структура которого сохраняется в условиях катализа, является образование ацетона с селективностью до 54.5% (таблица). Однако ацетон не образуется на NiFe₂O₄ и CoFe₂O₄, т. е. на шпинелях, теряющих свою структуру в условиях катализа.

Другая отличительная особенность MnFe₂O₄ состоит в высокой селективности по CO₂ (94.6% при 650 °C) и полном отсутствии CO вплоть до 650 °C. Для никель- и кобальтсодержащих катализаторов содержание CO в продуктах реакции постепенно становится доминирующим при увеличении температуры от 550 до 700 °C.

Эффективность изученных ферритов как катализаторов процесса ПРЭ иллюстрирует рис. 6. Максимальный выход водорода, полученный в данной работе на исследованных катализаторах, увеличивается в следующей последовательности:



(для удобства здесь и ниже мы сохраняем одинаковые обозначения для катализаторов до и после катализа, хотя NiFe₂O₄ и CoFe₂O₄ подвергались восстановлению в условиях катализа).

Максимальный выход водорода на MnFe₂O₄ достигает 94.6% (5.68 моль H₂ на 1 моль исходного этанола), на NiFe₂O₄ и CoFe₂O₄ он составил 39.9 и 53.8% соответственно. Таким образом, в процессе ПРЭ феррит марганца проявил лучшее каталитическое действие по сравнению с ферритами никеля и кобальта. Равновесный выход водорода, рассчитанный с учетом реакций (II)–(IX), равен 94.7% при 600 °C. Таким образом, достигнутый в настоящей работе выход водорода на MnFe₂O₄ практически равен его равновесному значению.

Содержание углерода в никелевом катализаторе после катализа равно 5.1 вес.%, тогда как отложений углерода на кобальтовом образце не обнаружено. Возможно, в этом причина уменьшения выхода водорода на никелевом образце при повышении температуры от 650 до 700 °С (рис. 6). Что касается феррита марганца, были обнаружены только следы углерода на нем после катализа.

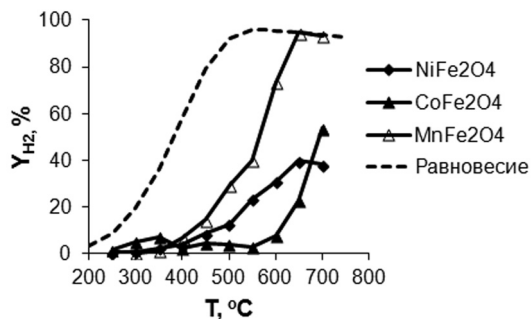


Рис. 6. Температурные зависимости равновесного и экспериментального выхода водорода при начальных условиях: 2.7 об.% C_2H_5OH , 50 об.% H_2O (остальное N_2), скорость потока $0.17 \text{ моль}\cdot\text{ч}^{-1}$

Данные, представленные на рис. 7, свидетельствуют, что реакция водяного сдвига (V) протекает сравнительно медленно на всех исследованных катализаторах (соотношение концентраций CO и CO_2 далеко от равновесного) и CO_2 , а не CO является первичным продуктом процесса парового риформинга на $MnFe_2O_4$ (концентрация CO значительно ниже равновесного значения). Возможно, CO не десорбируется в ходе катализа, а взаимодействует с кислородом поверхности $MnFe_2O_4$ с образованием CO_2 ; потеря кислорода катализатором компенсируется разложением воды на его поверхности. При сравнительно низких температурах CO отсутствует в продуктах реакции также в случае $CoFe_2O_4$ и $NiFe_2O_4$ (таблица). Таким образом, при этих температурах, когда, вероятно, восстановление ферритов еще не происходит, CO_2 является первичным продуктом.

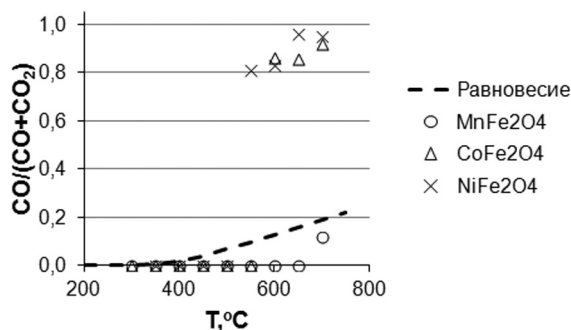


Рис. 7. Температурные зависимости равновесного и экспериментального соотношения $CO/(CO + CO_2)$ при начальных условиях: 2.7 об.% C_2H_5OH , 50 об.% H_2O (остальное N_2), скорость потока $0.17 \text{ моль}\cdot\text{ч}^{-1}$

Представленные в данной работе результаты свидетельствуют, что ферриты шпинельного типа активны в процессе парового риформинга этанола. Стабильность ферритов в условиях катализа растет в ряду $\text{NiFe}_2\text{O}_4 < \text{CoFe}_2\text{O}_4 < \text{MnFe}_2\text{O}_4$, этот ряд совпадает с рядом достижения максимального выхода водорода на этих катализаторах. Процесс ПРЭ на MnFe_2O_4 позволяет получать водород, не загрязненный СО, что важно для использования водорода в низко-температурных топливных элементах.

Литература

- [1] Ni M., Leung D. Y. C., Leung M. K. H. // *Int J. Hydrogen Energy*. 2007. Vol. 32. P. 3238.
- [2] Vaidya P. D., Rodrigues A. E. // *Chem. Eng. J.* 2006. Vol. 117. P. 39.
- [3] Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. // *Energy Fuels*. 2005. Vol. 19. P. 2098.
- [4] Muroyama H., Nakase R., Matsui T., Eguchi K. // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 1575.
- [5] Barroso M. N., Gomez M. F., Arrua L. A., Abello M. C. // *Catal. Lett.* 2006. Vol. 109. P. 13.
- [6] Zhang Li, Wang Yi, Huang Qun // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2009. Vol. 19. P. 1444.
- [7] Chen S. Q., Liu Y. // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34. P. 4735.
- [8] Espinala R., Taboadaa E., Molinsb E. et al. // *Appl. Catal. B*. 2012. Vol. 127. P. 59.
- [9] Stull R. D., Westrum E. F., Sinke G. C. *The chemical thermodynamics of organic compounds*. New York: John Wiley, 1969. 865 p.
- [10] Пятницкий Ю. И., Стрижак П. Е. *Расчеты равновесий и моделирование кинетики гетерогенно-каталитических реакций*. Киев: Издатель Вадим Карпенко, 2011. 168 с.
- [11] Vasylenko I. V., Gavrilenko K. S., Kotenko I. A. et al. // *Theoret. Exper. Chem*. 2007. Vol. 43. P. 353.
- [12] Dolgykh L., Stolyarchuk I., Deynega I., Strizhak P. // *Intern J. Hydrogen Energy*. 2006. Vol. 31. P. 1607.
- [13] Golodets G. I. *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*. New York: Elsevier, 1983. 890 p.
- [14] Nishiguchi T., Matsumoto T., Kanai H. et al. // *Appl. Catal. A*. 2005. Vol. 279. P. 273.
- [15] Inui K., Kurabayashi T., Sato S. // *J. Catal.* 2002. Vol. 212. P. 207.
- [16] Chorkendorff I., Niemantsverdriet W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. P. 477.
- [17] Torres J. A., Llorca J., Cassanovas A. et al. // *J. Pow. Sour*. 2007. Vol. 169. P. 158.

ПЛАСТИФИКАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ СМОЛАМИ ПИРОЛИЗА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

А. О. Шрубок, Е. И. Грушова

Белорусский государственный технологический университет,
220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а,
e-mail: rala@tut.by

***Реферат:** представлены результаты исследования вязкостных и физико-химических свойств нефтяных дисперсных систем, полученных окислением нефтяного сырья, модифицированного смолами горючих ископаемых. Установлено, что модификаторы на основе смол пиролиза оказывают пластифицирующее действие на нефтяные остатки, используемые в качестве сырья для производства окисленного битума.*

***Ключевые слова:** нефтяные остатки, смолы пиролиза, пластификация, окисленные битумы.*

На территории Республики Беларусь основным способом получения битумов является окисление нефтяного сырья. Однако использование в качестве сырья тяжелых нефтяных остатков с высоким содержанием коксогенных соединений, увеличивающих вязкость сырья, вызывает нарушения в работе технологического оборудования, приводит к увеличению эксплуатационных расходов, энергозатрат на производство и ухудшению качественных показателей товарных битумов. Одним из способов снижения влияния негативных факторов является регулирование вязкостных и физико-химических свойств нефтяного сырья, вовлекаемого в процесс окисления с помощью добавок-модификаторов.

Взаимодействие модификаторов с нефтяной дисперсной системой основывается на принципах самоорганизации сложных систем и локальном воздействии модификатора на силы межмолекулярного взаимодействия структурных компонентов нефтяной дисперсной системы, позволяя усиливать или ослаблять это взаимодействие, что обеспечивает «тонкое» регулирование коллоидных и физико-химических свойств дисперсной системы [1].

Цель данной работы состояла в исследовании пластифицирующего действия образцов смолы пиролиза бурых углей, горючих сланцев и смеси бурых углей и горючих сланцев (в соотношении 20:80) на скорость процесса окисления нефтяных остатков и эксплуатационные свойства получаемых окисленных битумов.

Экспериментальная часть

В качестве пластифицирующих добавок были исследованы модификаторы на основе смол пиролиза горючих ископаемых: горючих сланцев Туровского месторождения, бурых углей Житковичского углепроявления и их смеси. Модифи-

фикатор вводили при перемешивании в количестве от 1.5 до 5 мас.% в нефтяной остаток (гудрон). Подвергали его окислению в барботажном реакторе при температуре 245 °С и расходе воздуха 1400 мл/мин в течение 8 ч. Физико-химические свойства нефтяного остатка и смол пиролиза представлены в табл. 1 и 2.

Для оценки влияния модификаторов на скорость процесса окисления и соответствия получаемых продуктов требуемым показателям качества по стандарту СТБ EN 1446 определяли температуру размягчения по методу кольца и шара.

Таблица 1. Физико-химические свойства нефтяного гудрона производства ОАО «Нафтан»

| Показатель | Значение |
|---|-------------|
| Относительная плотность, ρ_{20}^{20} | 1.007 |
| Температура н. к., °С | Не ниже 450 |
| Групповой состав, мас. %: | |
| асфальтены | 7.5 |
| масла | 68.4 |
| смолы | 24.1 |
| Температура размягчения, °С | 34.3 |
| Пенетрация при 25 °С, 0.1 мм | > 290 |

Таблица 2. Физико-химические свойства модификаторов

| Показатель | Значение | | |
|--|--------------------------------|----------------------------|--|
| | Смола пиролиза горючих сланцев | Смола пиролиза бурых углей | Смола пиролиза смеси горючих сланцев и бурых углей |
| Плотность, кг/м ³ | 896.4 | 952.9 | 906.1 |
| Содержание не растворяющихся в толуоле веществ, мас. % | 0.08 | 0.13 | 0.05 |
| Фракционный состав, мас. %: | | | |
| н. к. –180 °С | 13.2 | 39.4 | 22.1 |
| 180–200 °С | 5.1 | – | 5.7 |
| 200–227 °С | 3.6 | – | 3.2 |
| 227–270 °С | 16.4 | 9.1 | 13.4 |
| 270–360 °С | 21.0 | 19.3 | 20.9 |
| пек | 39.9 | 26.2 | 33.9 |
| потери | 0.8 | 6.0 | 0.8 |
| Содержание фенолов в смоле, мас. % | 3.7 | 5.2 | 5.7 |
| Зольность пека, мас. % | 0.03 | 0.03 | 0.04 |

Зависимости температуры размягчения окисленных битумов от продолжительности окисления при использовании немодифицированного сырья и сырья, модифицированного смолой пиролиза горючих сланцев Туровского месторождения, бурых углей Житковичского углепрооявления и их смеси в количестве 1.5–5.6 мас.% представлены на рис. 1, 2 и 3 соответственно.

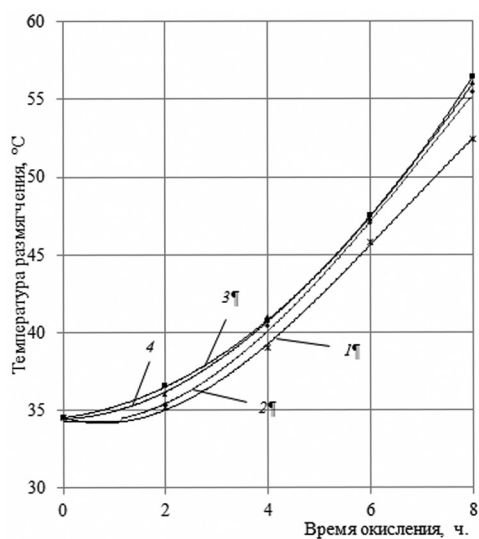


Рис. 1. Зависимость температуры размягчения окисленных битумов от продолжительности окисления: 1 – окисленный битум из нефтяного гудрона без модификатора; 2, 3, 4 – окисленный битум из нефтяного гудрона, содержащего 1.5, 3.0 и 5.0 мас.% смолы пиролиза горючих сланцев Туровского месторождения

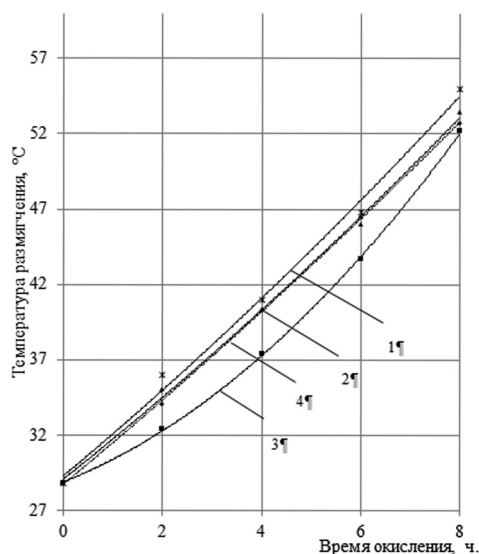


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения окисленных битумов от продолжительности окисления: 1 – окисленный битум из нефтяного гудрона без модификатора; 2, 3, 4 – окисленный битум из нефтяного гудрона, содержащего 1.5, 3.0 и 4.1 мас.% смолы пиролиза бурых углей Житковичского углепроваля

Ранее [2] было установлено, что введение смол пиролиза бурых углей, содержащих большое количество непредельных и фенольных соединений, оказывает ингибирующее действие на процесс окисления нефтяного сырья, а смола пиролиза горючих сланцев оказывает каталитическое действие на процесс окисления. Увеличение концентрации модифицирующей добавки (смолы пиролиза бурых углей) до 5 мас.% приводит к снижению температуры размягчения, что свидетельствует о снижении скорости процесса окисления. Ингибирующее действие на процесс окисления модификаторов на основе исследуемых в работе смол пиролиза бурых углей также обусловлено высоким содержанием фенольных соединений в смоле (табл. 2), с увеличением концентрации смолы пиролиза бурых углей в гудроне скорость процесса окисления уменьшается.

Каталитическое действие смол пиролиза горючих сланцев на процесс окисления обусловлено схожим химическим составом жидких углеводородов, выделенных из горючих сланцев, и нефтяной дисперсной системы и низким содержанием веществ, ингибирующих процесс окисления [3].

При этом следует отметить, что применение в качестве модификаторов нефтяного сырья смол пиролиза горючих ископаемых оказывает разностороннее действие на кинетику процесса, что обусловлено химической приро-

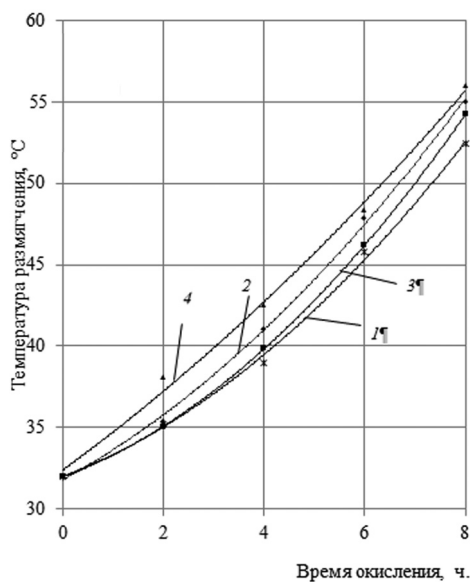


Рис. 3. Зависимость температуры размягчения окисленных битумов от продолжительности окисления: 1 – окисленный битум из нефтяного гудрона без модификатора; 2, 3, 4 – окисленный битум из нефтяного гудрона, содержащего 1.5, 3.0 и 5.6 мас.% смолы пиролиза смеси горючих сланцев Туровского месторождения и бурых углей Житковичского углепроваляния

температурой размягчения является пенетрация – мера пластичности материала. Для оценки дисперсной структуры и устойчивости к температурным депрессиям окисленных битумов можно использовать такой показатель, как индекс пенетрации, который рассчитывали по эмпирической зависимости, согласно СТБ EN 12591–2010:

$$I_p = \frac{20 \cdot t_{RaB} + 500 \cdot \log P - 1952}{t_{RaB} - 50 \cdot \log P + 120},$$

где t_{RaB} – температура размягчения, °C; $\log P$ – логарифм пенетрации (по основанию 10) при 25 °C (в единицах 0.1 мм).

В табл. 3 представлены значения пенетрации и индекса пенетрации окисленных битумов, полученных из модифицированного нефтяного сырья.

Согласно представленным в табл. 3 данным, в случае применения в качестве модификаторов смол пиролиза бурых углей наблюдается увеличение пластичных свойств битумов с увеличением содержания в них смолы (снижение индекса пенетрации), а в случае использования смол пиролиза горю-

дой смолы. Если пиролизу подвергать смесь горючих сланцев и бурых углей, то получаемая смола пиролиза по своим характеристикам отличается от свойств смолы, полученной из жидких продуктов пиролиза горючих сланцев и бурых углей [4]. Применение в качестве модификатора нефтяного сырья смолы пиролиза смеси горючих сланцев и бурых углей в 1.2 раза ускоряет процесс окисления (рис. 3), что более эффективно, чем применение смолы пиролиза горючих сланцев, при котором скорость процесса возрастает в 1.14 раза (рис. 2).

При эксплуатации дорожного полотна на него оказывают воздействия напряжения сдвига, сжатия, перепады температур, что приводит к постепенному разрушению покрытия. Возможность дорожного полотна сопротивляться действию нагрузок во многом зависит от пластичности и растяжимости используемого вяжущего. В связи с этим одной из основных характеристик битумов наряду с тем-

чих сланцев и смеси горючих сланцев с углем индекс пенетрации окисленных битумов возрастает, что свидетельствует о снижении пластичных свойств нефтяных битумов. Все полученные окисленные битумы можно отнести к битумам типа «золь» [5], которые характеризуются хорошими пластичными и адгезионными показателями, а также высокой гидрофобностью, что приводит к увеличению долговечности дорожных покрытий.

Таблица 3. Пенетрация и индекс пенетрации окисленных битумов

| Модификатор сырья, используемый при получении окисленного битума | Температура размягчения, °С | Пенетрация, • 0.1 мм | Индекс пенетрации |
|---|-----------------------------|----------------------|-------------------|
| Без модификатора | 55.0 | 64.0 | 0.6 |
| Смола пиролиза бурых углей Житковичского углепроявления 1.5 мас.% | 54.1 | 64.0 | 0.4 |
| Смола пиролиза бурых углей Житковичского углепроявления 3.0 мас.% | 53.0 | 67.0 | 0.3 |
| Смола пиролиза бурых углей Житковичского углепроявления 5.0 мас.% | 51.3 | 78.1 | 0.2 |
| Смола пиролиза горючих сланцев 1.5 мас.% | 55.2 | 75.0 | 1.1 |
| Смола пиролиза горючих сланцев 3.0 мас.% | 56.0 | 72.1 | 1.2 |
| Смола пиролиза горючих сланцев 5.0 мас.% | 57.0 | 70.0 | 1.3 |
| Смола пиролиза смеси горючих сланцев и бурых углей 1.5 мас.% | 53.9 | 70.5 | 0.6 |
| Смола пиролиза смеси горючих сланцев и бурых углей 3.0 мас.% | 54.2 | 72.0 | 0.7 |
| Смола пиролиза смеси горючих сланцев и бурых углей 5.6 мас.% | 56.0 | 66.3 | 0.9 |

Как известно [5], на эксплуатационные свойства вяжущих материалов на основе нефтяного битума значительное влияние оказывают групповой состав и соотношение мальтенов и асфальтенов, которое характеризует способность образования стабильной нефтяной дисперсной системы. В табл. 4 представлены экспериментальные данные по групповому составу и соотношению мальтенов и асфальтенов в окисленных битумах.

Соотношение асфальтенов и мальтенов в нефтяных битумах с увеличением количества введенного модификатора растет до своего максимального значения, соответствующего 1.5 мас.% модификатора в нефтяном гудроне, а затем наблюдается его постепенное снижение. Это свидетельствует о вовлечении твердых частиц смолы пиролиза в процесс формирования дисперсной фазы окисленных битумов при малых концентрациях модификатора за счет реакций превращения смол в конденсированные высокомолекулярные углеводороды. При введении в сырье больших концентраций модификатора наблюдается снижение соотношения, что обусловлено возрастающей ролью реакций образования смол по сравнению с реакциями превращения смол в асфальтены и большим вкладом жидкой фазы смол пиролиза в формирование дисперсионной среды нефтяной системы.

Таблица 4. Групповой состав окисленных битумов

| Модификатор сырья, используемый при получении окисленного битума | Асфальтены, мас.% | Масла, мас.% | Смолы, мас.% | Отношение асфальтенов к мальтенам |
|---|-------------------|--------------|--------------|-----------------------------------|
| Без модификатора | 16.6 | 73.4 | 10.0 | 0.20 |
| Смола пиролиза бурых углей Житковичского углепроявления 1.5 мас.% | 18.0 | 76.5 | 5.5 | 0.22 |
| Смола пиролиза бурых углей Житковичского углепроявления 3.0 мас.% | 15.1 | 72.8 | 12.1 | 0.18 |
| Смола пиролиза бурых углей Житковичского углепроявления 4.1 мас.% | 17.4 | 70.4 | 12.2 | 0.21 |
| Смола пиролиза горючих сланцев 1.5 мас.% | 23.3 | 71.9 | 4.8 | 0.30 |
| Смола пиролиза горючих сланцев 3.0 мас.% | 19.8 | 72.4 | 7.8 | 0.25 |
| Смола пиролиза горючих сланцев 5.0 мас.% | 21.4 | 73.2 | 5.4 | 0.27 |
| Смола пиролиза смеси горючих сланцев и бурых углей 1.5 мас.% | 23.4 | 65.8 | 10.8 | 0.31 |
| Смола пиролиза смеси горючих сланцев и бурых углей 3.0 мас.% | 22.6 | 71.0 | 6.4 | 0.29 |
| Смола пиролиза смеси горючих сланцев и бурых углей 5.6 мас.% | 18.6 | 77.7 | 3.7 | 0.23 |

Согласно данным литературы [5], полученные продукты относятся к III типу битумов, которые являются оптимальными для применения в дорожном строительстве, так как они характеризуются достаточно прочным коагуляционным каркасом в отличие от битумов II типа, где он отсутствует, и достаточно устойчивы к старению, в отличие от битумов I типа.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что применение в качестве модификаторов нефтяного сырья смол пиролиза горючих ископаемых позволяет варьировать не только скорость проведения процесса окисления, но и пластичные и эксплуатационные свойства получаемых продуктов. Данные об основных показателях качества нефтяных битумов (табл. 3), его групповом химическом составе (табл. 4) показывают, что введение модификатора на основе смол пиролиза горючих ископаемых позволяет получать битумы с оптимальными показателями качества и коллоидной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № X12M-051).

Литература

- [1] Володин Ю. А., Глаголева О. Ф., Клокова Т. П. // ХТТМ. 2003. № 4. С. 42.
- [2] Шрубко А. О., Грушова Е. И. // Нефтехимия. 2012. Т. 52, № 5. С. 383.
- [3] Стрижакова Ю. А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы. М.: Недра, 2008. 191 с.
- [4] Грушова Е. И., Шрубко А. О., Дударчик В. М. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. 2013. № 4. С. 58.
- [5] Колбановская А. С., Михайлов В. В. Дорожные битумы. М.: Транспорт, 1973. 261 с.

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИЦЕРИНА ХИМИЧЕСКИМИ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

М. Г. Велиев¹⁾, М. А. Салманов²⁾, М. И. Шатинова¹⁾, С. Р. Алиева²⁾,
Л. Н. Бунятова²⁾

¹⁾Институт полимерных материалов НАН Азербайджана,
Азербайджан, Аз5004, г. Сумгайыт, ул. С. Вургуна, 124,
e-mail: mveliyev@mail.ru

²⁾Институт микробиологии НАН Азербайджана,
Азербайджан, Аз1073, г. Баку, шоссе Патандарт, 40

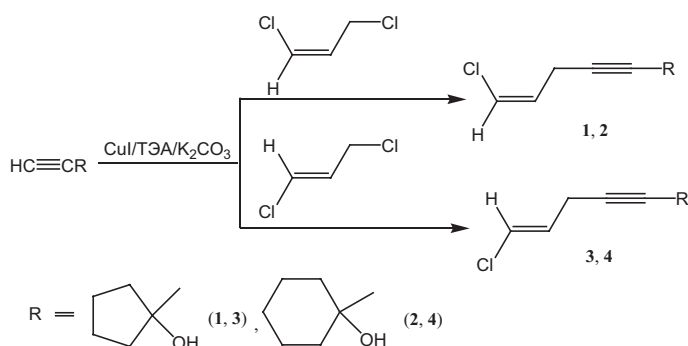
Реферат: переработкой отходов производства глицерина химическими и микробиологическими методами получены практически ценные химические продукты: мономеры, ингибиторы коррозии, исходные вещества для синтеза биологически активных аналогов природных соединений и показана возможность получения биодизельного топлива из глицеринсодержащих отходов с помощью микроорганизмов (*Mucor globosus*, *Fusarium avenaceum*, *Cephalosporium huticola*), выделенных из вод и грунта Каспийского моря.

Ключевые слова: утилизация, переработка отходов, непредельные амины, гликоли, микроорганизмы, биодизельное топливо.

Утилизация отходов нефтехимического производства является актуальной задачей в свете борьбы с загрязнением окружающей среды [1, 2]. Одним из перспективных и экономически выгодных методов утилизации отходов производства является получение на их основе химических веществ (продуктов), обладающих полезными свойствами [3–6]. В этом плане определенный научный и практический интерес представляют отходы производства глицерина [1, 7], в которых в значительных количествах содержатся хлорпроизводные пропана (1,2,3-трихлорпропан, 1,3- и 2,3-дихлорпропаны, 1,3-дихлорпропан-2-ол) и глицеринсодержащие продукты (ди-, три- и другие полиглицерины). К настоящему времени эти отходы не нашли эффективного использования, поэтому представляют интерес для вторичной переработки.

В продолжение наших исследований [8–11] в данной работе определены перспективные пути переработки отходов производства глицерина химическими и микробиологическими методами, а также области применения получаемых продуктов.

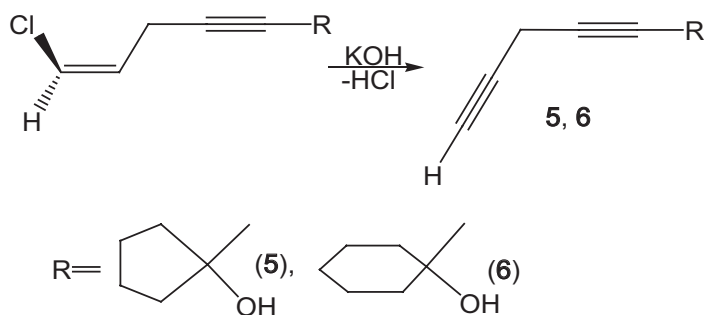
Известно, что при дегидрохлорировании 1,2,3-трихлорпропана в присутствии щелочи образуются 1,3-*цис*- и 1,3-*транс*-дихлорпропены [7, 12], которые при взаимодействии с моноциклоалкилзамещенными ацетиленовыми спиртами в присутствии каталитической системы, состоящей из полуиодистой меди (Cu_2I_2 или CuI), поташа (K_2CO_3) и триэтиламина (ТЭА), в среде диметилформамида (ДМФА) дают хлорзамещенные аллилацетиленовые спирты циклопентанового и циклогексанового рядов **1–4**:



Строение синтезированных циклических соединений аллилацетиленового ряда **1–4** подтверждено данными ИК спектров и спектров ЯМР ^1H .

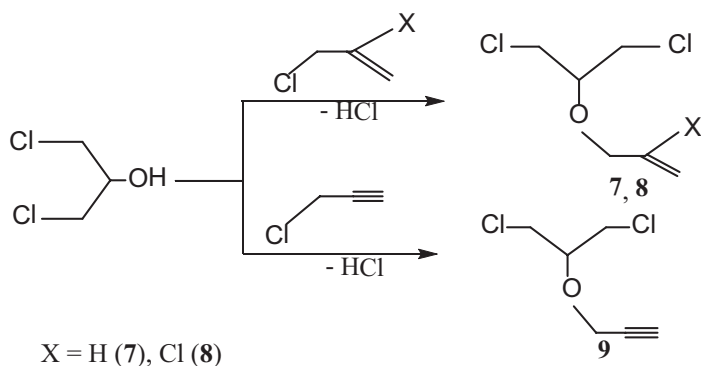
В ИК спектрах соединений **1–4** обнаружены полосы поглощения в области 3450–3360, 2250–2235, 1665–1640, 1130–1090, 970–960, 730–675, 820–810, 770–760 cm^{-1} , характерные для связей O–H, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, C–O–C, $\text{CH}=\text{CH}$ (*цис*- и *транс*-), C–Cl (*транс*- и *цис*-положений) соответственно. В спектрах ЯМР ^1H соединений **1–4** наряду с сигналами протонов циклопентанового (т, δ 1.56 м. д.) и циклогексанового (т, δ 1.35–1.45 м. д.) циклов содержатся дубликеты дублетов протонов фрагмента $\text{CH}=\text{CH}$ при δ 4.10 и 6.05 м. д. с константой спин-спинового взаимодействия (КССВ) J 8.2 Гц (соединения **1**, **2**), что указывает на *цис*-расположение атомов водорода. В спектрах спиртов **3**, **4** КССВ этиленовых протонов (д. д, δ 5.36–5.45 и д. д, δ 5.65–5.76 м. д.) $J = 14.5$ – 15.0 Гц, что свидетельствует о *транс*-строении спиртов **3**, **4** [13, 14].

Показано, что синтезированные хлорзамещенные аллилацетиленовые спирты циклического ряда в присутствии избытка щелочи в изоамиловом спирте дегидрохлорируются, образуя с выходом 80–85% диацетиленовые спирты **5**, **6**:



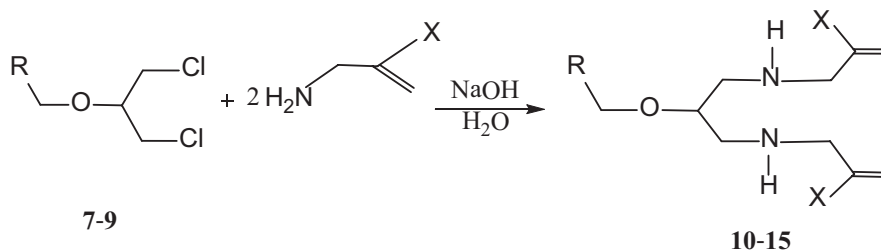
В ИК спектрах соединений **5**, **6** отсутствуют полосы поглощения, характерные для связи $\text{CH}=\text{CH}$. Идентифицированы полосы поглощения в области 2250–2230, 2140–2125 и 3300–3285 cm^{-1} , характерные для моно- и двузамещенных ацетиленовых связей ($\text{C}\equiv\text{CH}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$).

1,3-Дихлорпропен-2-ол в условиях межфазного катализа вступает в реакции этерификации с 2,3-дихлорпропеном, аллилхлоридом и пропаргилхлоридом, образуя соответствующие дихлорсодержащие эфиры аллилового и пропаргилового рядов **7–9** с выходом 75–80%.



В ИК спектрах дихлорсодержащих эфиров **7–9** найдены полосы поглощения в области 800–700, 1150–1125, 1660–1640, 2140–2120, 3300 cm^{-1} , характерные для связей C–Cl, C–O–C, C≡C, C≡CH.

Из дихлорсодержащих непредельных эфиров **7–9** алкенилированием соответствующими аллиламинами в двухфазной водно-органической системе (в качестве водной фазы использован 50%-ный раствор NaOH) получали соответствующие непредельные аминоэфиры **10–15**:



X = H (**10–12**), Cl (**13–15**);

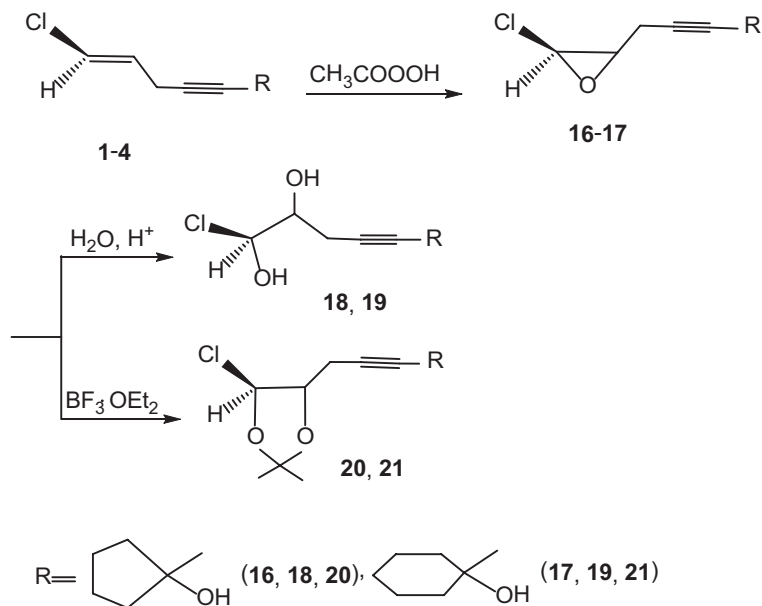
R = H₂C=CH (**7, 8, 10, 13**), H₂C=CCl (**11, 14**), HC≡C (**9, 12, 15**)

В ИК спектрах соединений **10–15** имеются полосы 1640, 3090, 990 и 940 cm^{-1} , характерные для несопряженной двойной связи, и характеристические полосы валентных колебаний группы NH при 3360 cm^{-1} . В ИК спектрах пропаргиламинов **12, 15**, кроме того, имеются полосы поглощения при 2100, 3290–3270 cm^{-1} , характерные для терминальной ацетиленовой связи (≡CH, C≡C). В спектрах ЯМР ¹H соединений **10–15** пропаргильная группа проявляется в виде триплета при δ 2.30 (1H, ≡CH, J 2.5 Гц), дублета при 4.30 (2H, OCH₂C≡, J 2.5 Гц) и квартета при 3.36 м. д. (1H, OCH–), аллильная группа – в виде мульт-

типлетов при δ 5.10 (2H, CH₂) и 5.85 м. д. (1H, CH=), протон NH – в виде синглета при δ 1.70 м. д. Дублет при δ 3.10 м. д. относится к протонам фрагмента NCH₂, дублет триплетов при 4.00 – к протонам группы OCH₂.

Повышенный интерес к синтезированным непредельным аминам **10–15** связан с их высокой реакционной способностью и широким спектром практического применения. Они могут быть использованы в органическом синтезе, в производстве технологически важных продуктов, таких, как мономеры, модификаторы, ингибиторы коррозии. Соединения этого класса проявляют разнообразную физиологическую и биологическую активность [15–17]. Установлено, что полученные непредельные амины ацетиленового ряда **12**, **15** обладают бактерицидными свойствами по отношению к сульфатовосстанавливающим бактериям при концентрации 100–200 мг/л.

Эпоксицированием аллилацетиленовых спиртов циклического ряда **1–4** пероксиуксусной кислотой синтезированы соответствующие эпоксиды **16**, **17** с выходом 78–80%, которые в 10%-ном водном растворе серной кислоты гидролизуются с образованием трехатомных спиртов ацетиленового ряда **18**, **19**. Эпоксиды **16**, **17** легко вступают в реакцию с ацетоном с участием оксиранового кольца (при комнатной температуре в присутствии BF₃·OEt₂), образуя соответствующие практически важные [18] 1,3-диоксоланы **20**, **21**:



В ИК спектрах оксиранов **16**, **17** присутствуют полосы при 915, 3065, 1260–1245 см⁻¹, обусловленные колебаниями связей C–H метиновой и метиленовой групп эпоксидного кольца, и полосы в области 2250–2230, 820–760 см⁻¹, характерные для C≡C и C–Cl-связей. В ИК спектрах соединений **18**, **19** обнаружены

полосы в области 3400–3360 и 1160–1000 см⁻¹, характерные для ассоциированной гидроксильной группы и обусловленные валентными и деформационными колебаниями связей О–Н, С–О(Н).

Соединения **1–21**, полученные из отходов производства глицерина химическими методами, являются потенциальными биологически активными веществами, которые могут широко использоваться в органическом синтезе для получения природных соединений и их аналогов.

Продолжая исследования переработки отходов производства глицерина микроорганизмами [9, 10, 19], были разработаны методы получения микробных липидов из глицеринсодержащих отходов (ди-, три- и другие полиглицерины) с использованием микроорганизмов (*Mucor globosus*, *Fusarium avenaceum*, *Cephalosporium humicola*), выделенных из вод и грунта Каспийского моря. Из глицеринсодержащих отходов были синтезированы микробные липиды грибов (*Cunninghamella* spp.), которые могут быть переработаны в биодизельное топливо (микобидизель). Метод получения биодизельного топлива микроорганизмами менее затрудненный и позволяет использовать его при переработке неочищенных отходов производства глицерина.

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрофотометре UR-20 в диапазоне 4000–400 см⁻¹ в тонком слое, спектры ЯМР ¹H – на спектрометре Tesla BS-487B (80 МГц) в растворе ССl₄; внутренний стандарт – ГМДС. ТСХ анализ проводили на пластинах Silufol UV-254. ГЖХ анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД-5 (колонка 200 × 0.4 см, неподвижная фаза SE-30 на носителе Chromaton W(3%), газ-носитель – гелий).

Синтез циклических хлорзамещенных аллилацетиленовых спиртов (1–4). Общая методика. В трехгорлую колбу помещали 50 мл диметилформамида, 0.75 г K₂CO₃, 4.75 г CuI, 0.25 мл триэтиламина и перемешивали при нагревании в токе азота при 50–55 °С. Через 20–30 мин к смеси добавляли 0.085 моль монозамещенного ацетиленового спирта (циклогексанового и циклопентанового рядов). После перемешивания в течение 2 ч добавляли по каплям 0.05 моль соответствующего *цис*- или *транс*-1,3-дихлорпропена и продолжали перемешивать еще 8 ч при 50–55 °С. Затем охлажденную смесь промывали водой и экстрагировали эфиром. Эфирный слой сушили MgSO₄. После отгонки растворителя в вакууме отделяли целевые продукты реакции **1–4**. Даны: соединение, *t*_{кип}, °С (*P*, мм рт. ст.), *n*_D²⁰, *d*₄²⁰, выход, %: **1**, 107–108 (6), 1.5090, 1.0352, 63.8. Найдено, %: С 65.12, Н 6.90, Cl 19.26. С₁₀H₁₃ClO. Вычислено, %: С 65.04, Н 7.09, Cl 19.20. **2**, 107.5–108.5 (6), 1.4980, 1.0391, 64.1. **3**, 126–127 (6), 1.5185, 1.1308, 65.4. Найдено, %: С 66.32, Н 7.75, Cl 17.72. С₁₁H₁₅ClO. Вычислено, %: С 66.49, Н 7.61, Cl 17.84. **4**, 126.5–127.5 (6), 1.5093, 1.1320, 66.7.

Дегидрохлорирование аллилацетиленовых спиртов (1–4). Общая методика. К смеси 27 мл *изо*-амилового спирта (абс.) и 2.3 г КОН после перемешивания в течение 30 мин добавляли по каплям 0.025 моль соединения 1–4. Реакционную смесь нагревали 1–2 ч при 125–130 °С. После окончания реакции смесь нейтрализовали, экстрагировали эфиром, сушили MgSO₄, удаляли органические растворители, остаток перегоняли в вакууме и выделяли соединения 5, 6. Даны: соединение, $t_{\text{кип}}$, °С (P , мм рт. ст.), n_D^{20} , d_4^{20} , выход, %: 5, 112–113 (6), 1.5235, 1.0776, 85.2%. Найдено, %: С 81.10, Н 8.03. C₁₀H₁₂O. Вычислено, %: С 81.04, Н 8.16. 6, 133–134 (6), 1.5410, 1.199, 80.6%. Найдено, %: С 81.56, Н 8.61. C₁₁H₁₄O. Вычислено, %: С 81.44, Н 8.70.

Синтез дихлорсодержащих эфиров (7–9). Смесь 10 г NaOH, 10 мл воды, 0.2 г ТЭБАХ (триэтилбензиламмоний хлорида), 0.05 моль 1,3-дихлорпропан-2-ола и 0.05 моль соответственно 2,3-дихлорпропена, аллилхлорида, пропаргилхлорида нагревали 4 ч при 50–60 °С и энергичном перемешивании. Органический слой отделяли, сушили K₂CO₃. После перегонки выделяли соединения 7–9. Даны: соединение, $t_{\text{кип}}$, °С (P , мм рт. ст.), n_D^{20} , d_4^{20} , выход, %: 7, 105–106 (5), 1.4605, 1.2156, 66.6. Найдено, %: С 42.51, Н 5.80, Cl 41.82. C₆H₁₀Cl₂O. Вычислено, %: С 42.63, Н 5.96, Cl 41.95. 8, 113–114 (5), 1.4780, 1.3219, 63.5. Найдено, %: С 42.95, Н 5.28, Cl 42.37. C₆H₉Cl₂O. Вычислено, %: С 42.88, Н 5.40, Cl 42.20. 9, 118–119 (5), 1.4810, 1.3325, 61.8. Найдено, %: С 43.29, Н 4.70, Cl 42.59. C₆H₈Cl₂O. Вычислено, %: С 43.14, Н 4.82, Cl 42.45.

Алкенилирование эфиров (7–9) аллиламинами. В реакционную колбу помещали 0.2 моль NaOH, 8 мл воды, 0.2 моль аллиламина и при энергичном перемешивании прибавляли по каплям 0.05 моль дихлорсодержащего эфира 7–9 в течение 20 мин. Через 2 ч органический слой отделяли, перегонкой получали соединения 10–15. Даны: соединение, $t_{\text{кип}}$, °С (P , мм рт. ст.), n_D^{20} , d_4^{20} , выход, %: 10, 69–70 (10), 1.4575, 0.9938, 80.6. Найдено, %: С 68.40, Н 10.67, N 13.20. C₁₂H₂₂N₂O. Вычислено, %: С 68.52, Н 10.55, N 13.32. 11, 75–76 (10), 1.4690, 1.1246, 77.4. Найдено, %: С 58.70, Н 8.78, Cl 14.32, N 11.59. C₁₂H₂₁ClN₂O. Вычислено, %: С 58.88, Н 8.65, Cl 14.48, N 11.45. 12, 82–83 (10), 1.4730, 1.1376, 83.8. Найдено, %: С 69.30, Н 9.51, N 13.60. C₁₂H₂₀N₂O. Вычислено, %: С 69.19, Н 9.68, N 13.45. 13, 83–84 (10), 1.4710, 1.1386, 75.3; Найдено, %: С 51.50, Н 7.19, Cl 25.59, N 10.24. C₁₂H₂₀Cl₂N₂O. Вычислено, %: С 51.62, Н 7.22, Cl 25.40, N 10.04. 14, 89–90 (10), 1.4805, 1.1497, 72.5. Найдено, %: С 51.68, Н 6.72, Cl 25.62, N 10.16. C₁₂H₁₉Cl₂N₂O. Вычислено, %: С 51.80, Н 6.88, Cl 25.49, N 10.07. 15, 94–95 (10), 1.4860, 1.1552, 70.9. Найдено, %: С 51.81, Н 6.67, Cl 25.43, N 10.24. C₁₂H₁₈Cl₂N₂O. Вычислено, %: С 51.99, Н 6.54, Cl 25.58, N 10.11.

Эпоксидирование соединений (1–4). К перемешиваемому раствору 0.185 моль соединения 1–4 в 25 мл абс. диэтилового эфира 15–20 °С прибавляли 21.7 мл 45%-ной надуксусной кислоты. Через 3 ч в реакционную смесь добавляли 50 мл 5%-ного водного раствора NaHCO₃, органический слой отделяли, промывали водой, сушили Na₂SO₄ и отгоняли растворитель. Вакуумной перегонкой остатка выделяли соединения 16, 17. Даны: соединение, $t_{\text{кип}}$, °С (P , мм

рт. ст.), n_D^{20} , d_4^{20} , выход, %: **16**, 144–145 (6), 1.5210, 1.1208, 78.5. Найдено, %: С 59.70, Н 6.67, Cl 17.53. $C_{10}H_{13}ClO_2$. Вычислено, %: С 59.86, Н 6.53, Cl 17.67. **17**, 152–153 (6), 1.5295, 1.1296, 80.2. Найдено, %: С 61.68, Н 7.16, Cl 16.67. $C_{11}H_{15}ClO_2$. Вычислено, %: С 61.54, Н 7.04, Cl 16.51.

Присоединение воды к эпоксидам 16, 17. К 20 мл 10%-ного водного раствора серной кислоты постепенно добавляли 0.05 моль ацетиленового эпоксида 16, 17 при охлаждении реакционной колбы ледяной водой. Смесь перемешивали 0.5 ч. Реакционный раствор насыщали поваренной солью и многократно экстрагировали эфиром, затем хлороформом. После отгонки растворителя перекристаллизацией выделяли диол **18, 19**. Даны: соединение, $t_{кип}$, °С (P, мм рт. ст.), n_D^{20} , d_4^{20} , выход, %: **18**, 168–169 (5), 1.5350, 1.1685, 89.6. Найдено, %: С 54.80, Н 6.81, Cl 16.39. $C_{10}H_{15}ClO_3$. Вычислено, %: С 54.92, Н 6.91, Cl 16.21. **19**, 177–178°С (5), 1.5415, 1.1818, 87.8. Найдено, %: С 56.89, Н 7.20, Cl 15.36. $C_{11}H_{17}ClO_3$. Вычислено, %: С 56.77, Н 7.36, Cl 15.23.

Синтез 1,3-диоксоланов ацетиленового ряда (20, 21). К смеси 8.1 г ацетона, 0.35 мл эфирата трехфтористого бора добавляли 0.01 моль гликоля **18**. Наблюдалось небольшое повышение температуры. Реакционную смесь выдерживали 24 ч при комнатной температуре, обрабатывали насыщенным водным раствором K_2CO_3 , органический слой отделяли, сушили $MgSO_4$, вакуумной перегонкой выделяли вещество **20** с $t_{кип}$ 164–165 °С (5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5440, d_4^{20} 1.1410. Выход 76.6%. Найдено, %: С 60.20, Н 7.59, Cl 13.58. $C_{13}H_{19}ClO_3$. Вычислено, %: С 60.34, Н 7.40, Cl 13.70.

Аналогично из гликоля **19** синтезирован диоксолан **21** с $t_{кип}$ 172–173 °С (5 мм), n_D^{20} 1.5500, d_4^{20} 1.1506. Выход 75.1%. Найдено, %: С 61.79, Н 7.60, Cl 13.20. $C_{14}H_{21}ClO_3$. Вычислено, %: С 61.64, Н 7.76, Cl 13.00.

Синтез липидов на основе глицеринсодержащих отходов. Для получения липидов использовались культуры мицелиальных грибов (*Mucor globosus*, *Fusarium avenaceum*, *Cephalosporium humicola*), выделенных из вод и грунта Каспийского моря. Культуры микроорганизмов выращивали глубинным способом на синтетической питательной среде Чапека в условиях аэрации при 26–28 °С. В качестве источника углерода использовали кубовые остатки производства глицерина (ди-, три- и другие полиглицерины) в количестве 4%. В качестве инокулята использовали водную суспензию спор грибов, полученную после 36–48 ч культивирования спорового материала на агаризованной среде Чапека. Количество выросшей биомассы определяли весовым способом. Суммарные экстрагируемые липиды выделяли из биомассы смесью хлороформ: метанол (2:1) (об/об), согласно методу Фолча [20]. После отгонки растворителя в вакууме липиды взвешивали. Для разделения суммарных липидов на классы использовали метод осаждения полярных липидов холодным ацетоном [21].

Работа выполнена при финансовой поддержке Украинского научно-технологического центра (УНТЦ) в рамках проекта № 5784.

Литература

- [1] Белов П. С., Голубева И. А., Низова С. А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа. М.: Химия, 1991. 253 с.
- [2] Велиев М. Г. // Социально-экономическое развитие города Сумгаита: имеющиеся проблемы и перспективы: Материалы конф., посвященной 85- летию общенационального лидера Г. А. Алиева. Сумгаит, 2008. С. 91.
- [3] Пат. i20100046 (2009) Азербайджан (Изобретения). // Б. И. 2009. № 3.
- [4] Велиев М. Г., Агаев Н. М., Шатинова М. И. и др. // ЖПХ. 2006. Т. 79, № 11. С. 1848.
- [5] Велиев М. Г., Шатинова М. И., Чалабиева Ч. А. и др. // ЖОРХ. 1995. Т. 31, вып. 1. С. 58.
- [6] Пат. i20100047 (2009) Азербайджан (Изобретения). // Б. И. 2009. № 3. С. 8.
- [7] Ошин Л. А. Производство синтетического глицерина. М.: Химия, 1974. 191 с.
- [8] Велиев М. Г., Шатинова М. И., Чалабиева А. З., Мамедова А. Ф. // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (РЕАКТИВ–2007): Сб. науч. тр. XX Междунар. науч.-техн. конф. Минск, 2008. С. 96.
- [9] Велиев М. Г., Атикишиева Я. Ю. // Изв. НАН Азерб. Сер. биол. наук. 2005. № 5-6. С. 186.
- [10] Салманов М. А., Велиев М. Г., Алиева С. Р. Биодegradация и биотрансформация в органическом синтезе. Баку: Элм, 2011. 200 с.
- [11] Велиев М. Г., Шатинова М. И., Акперова Э. Г., Мамедова А. Ф. // Хим. проблемы. 2005. № 2. С. 38.
- [12] Левашева В. И. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 10. С. 25.
- [13] Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
- [14] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1974. 541 с.
- [15] Кухарев Б. Ф., Станкевич В. К., Клименко Г. Р. // Усп. хим. 1995. Т. 64, вып. 6. С. 562.
- [16] Трофимов Б. А. Гетероатомные производные ацетилена. М.: Наука, 1981. 319 с.
- [17] Велиев М. Г., Чалабиева А. З., Везирова И. А. и др. // Нефтехимия. 2010. Т. 50, № 6. С. 492.
- [18] Яновская Л. А., Юфит С. С., Кучеров В. Ф. Химия ацеталей. М.: Наука, 1975. 275 с.
- [19] Атакишиева Я. Ю., Иманова И. М., Велиев М. Г. // Изв. НАН Азерб. Сер. биол. наук. 2004. № 1-2. С. 138.
- [20] Folch J., Less M., Sloane-Stanley G. H. // J. Biol. Chem. 1957. Vol. 226, N 1. P. 497
- [21] Кейте М. Техника липидологии. М.: Мир, 1975. 332 с.

КАРБОНИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИКЕЛЕВОГО И ЖЕЛЕЗНОГО КАТАЛИЗАТОРОВ

А. Н. Дудник¹⁾, П. Е. Стрижак²⁾, А. К. Синха³⁾, Бхаван Сингх³⁾,
А. И. Трипольский²⁾, И. С. Соколовская¹⁾, С. А. Фаруки³⁾

¹⁾Институт угольных энерготехнологий НАН Украины,
Украина, 04070, г. Киев, ул. Андреевская, 19,
e-mail: aldudnik@bigmir.net

²⁾Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины,
Украина, 03028, г. Киев, пр. Науки, 31,
e-mail: pstrizhak@hotmail.com

³⁾Индийский институт нефти,
Индия, 248005, г. Дехрадун, Национальная автострада, 72,
e-mail: asinha@iip.res.in

Реферат: в результате карбонизации твердых органических отходов в присутствии магнитно сепарируемого никелевого катализатора и наноструктурированного железного катализатора получен уголь с теплотой сгорания более 20 МДж/кг. Показано, что при использовании катализаторов увеличиваются степень конверсии летучих веществ и концентрация водорода в полученном после карбонизации газе, пригодном для переработки в жидкое моторное топливо.

Ключевые слова: уголь и горючий газ из отходов, карбонизация, водород.

Ежегодно в мире накапливается около 400 млн т бытовых отходов, из которых перерабатывается только 20%. Состав отходов зависит от уровня жизни и развития промышленного производства в каждой отдельно взятой стране. В среднем отходы состоят из: макулатуры и отходов древесины – 20–40%, пищевых отходов – 20–40%, пластмассы – 1–5%, текстиля – 4–6%, черных и цветных металлов – 2–5% и др.

Всего в Украине накоплено 1 млрд т органических отходов и ежегодно добавляется около 10 млн т твердых отходов, из них в среднем: пищевые – 25%; бумага, древесина и ткани – 27%; пластмасса, резина и кожа – 8%; стекло – 12%; металл – 10%; отсев – 12% и 6 % др.

Площадь полигонов для хранения отходов составляет около 7.5% территории Украины. Энергии, полученной от конверсии, накопленной на полигонах отходов Украины, органической массы достаточно для полного покрытия потребностей страны в электроэнергии на 5–6 лет. С учетом количества органической массы в бытовых отходах и теплоты сгорания этих отходов суммарная тепловая мощность установок, которые смогут работать только на ежегодно накапливаемых органических бытовых отходах, составит 4.8 ГВт, что эквивалентно 5.167 млн т условного топлива в год. Внедрение новых технологий конверсии органических отходов позволит сэкономить дорогостоящие энергоносители.

Проблема утилизации органических отходов также остро стоит в России, Беларуси и Индии. Так, например, Индия является второй страной в мире по производству сахара из сахарного тростника. Ежегодно в Индии выращивается около 350 млн т сахарного тростника. Только при производстве сахара из сахарного тростника в Индии ежегодно остается около 10 млн т сухих органических отходов.

Использование твердых органических отходов для производства энергии и ценных химических продуктов – один из ключевых вопросов устойчивого развития. По сравнению с термохимической и микробиологической переработкой каталитические методы имеют ряд преимуществ, которые заключаются в том, что в процессе катализа не только ускоряются химические превращения, но и увеличивается выход целевого продукта и уменьшаются вредные выбросы. Преимуществом использования катализаторов является и то, что указанные эффекты достигаются без дополнительных затрат энергии. Кроме того, молекулы, полученные на основе отходов, уже имеют функциональные группы, и поэтому следующий каталитический синтез ценных органических продуктов может потребовать меньшего количества стадий по сравнению с синтезом на основе ископаемых углеводородов. У биоресурсов могут быть уникальные свойства по сравнению с веществами, синтезированными из углеводородов: способность к разложению микроорганизмами и биологическая совместимость. Несмотря на указанные преимущества, интенсивное развитие каталитических методов переработки твердых органических отходов началось только в последние годы.

Установки для карбонизации органических отходов. Для карбонизации органических отходов созданы две экспериментальные установки в Институте угольных энерготехнологий НАН Украины (ИУЭ) (рис. 1) и одна экспериментальная установка в Индийском институте нефти [1, 2].

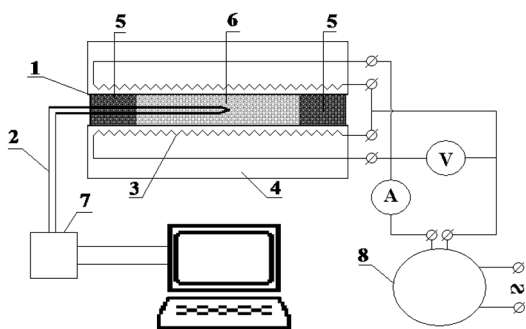


Рис. 1. Экспериментальная установка для получения угля из органических отходов: 1 – керамический реактор; 2 – термопара; 3 – электронагреватель; 4 – термоизоляция; 5 – фильтр; 6 – проба органических отходов; 7 – интерфейс; 8 – регулятор

На рис. 1 показана схема экспериментальной установки для получения угля из органических отходов ИУЭ НАН Украины. Установка состоит из реактора, термопары, интерфейса, электронагревателей, регулятора, амперметра, вольтметра. Реактор представляет собой керамическую трубку с внутренним диаметром 15 мм, толщиной стенки 3 мм и длиной 120 мм. Температура и скорость нагрева образцов измеряются с помощью термопары, интерфейса и персонального компьютера.

После предварительного технического и элементного анализа в реактор загружается образец органических отходов весом 3.7 г. Карбонизация проводится при темпе нагрева образцов 12–15 °С/мин в течение 30–35 мин до 470–500 °С (с определением начала воздействия выхода влаги и летучих на темп нагрева образцов). Далее образцы выдерживаются в течение 30 мин при температуре 470–500 °С и охлаждаются до 100–120 °С. Полученные сухие образцы угля выгружаются и взвешиваются. Проводится технический анализ полученных образцов.

Для исследований изменения состава газа после карбонизации и для испытаний катализаторов создана модифицированная установка карбонизации со стальным реактором (рис. 2). В керамический реактор помещается трубчатый реактор из нержавеющей стали с внутренним диаметром 6 мм и толщиной стенки 2 мм. В принципиальную схему установки добавлены охладитель и линия предварительной продувки образцов азотом. При карбонизации азот не используется.

Катализаторы размещаются в реакторе перед фильтром до входа газа в охладитель или смешиваются с исходным органическим образцом до проведения экспериментальных исследований.

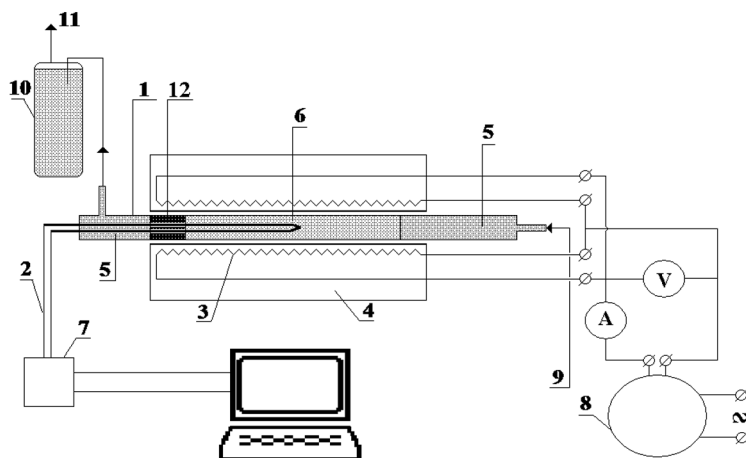


Рис. 2. Принципиальная схема установки для получения угля и газа: 1 – стальной реактор; 2 – термopара; 3 – электронагреватель; 4 – термоизоляция; 5 – песок; 6 – проба; 7 – интерфейс; 8 – регулятор; 9 – азот; 10 – охладитель; 11 – газ в хроматограф; 12 – катализатор конверсии летучих веществ

Во время испытаний индийского никелевого катализатора полученный в процессе карбонизации газ при температуре до 420 °С проходил через слой никелевого катализатора для конверсии летучих веществ, а в случае испытаний украинского железного катализатора исходный образец смешивался с катализатором.

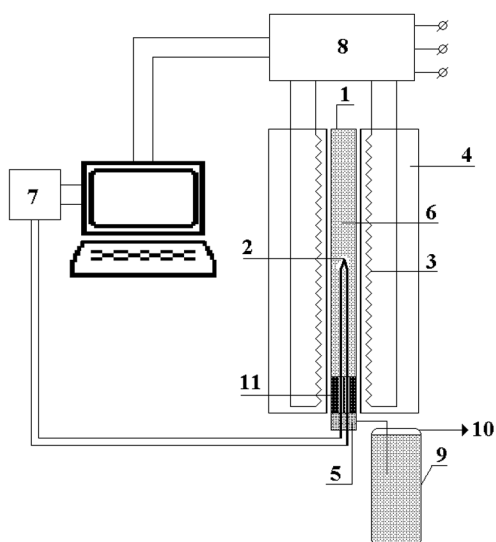


Рис. 3. Принципиальная схема установки карбонизации Индийского института нефти: 1 – стальной реактор; 2 – термопара; 3 – электронагреватель; 4 – термоизоляция; 5 – песок; 6 – проба; 7 – интерфейс; 8 – регулятор мощности; 9 – охладитель; 10 – газ в хроматограф; 11 – катализатор конверсии летучих веществ

Во время пребывания украинских ученых в Индийском институте нефти на базе существующего в Институте нефти оборудования была создана новая установка для получения угля и газа с высоким содержанием водорода и CO (рис. 3).

В установке использован вертикальный стальной реактор 1 с внутренним диаметром 8 мм, толщиной стенки 3 мм и высотой реакционной части 300 мм. Отличием этой установки от установки ИУЭ НАН Украины является не только вертикальное расположение карбонизатора, но и наличие автоматической системы изменения мощности 8 нагревателей 7 для поддержки заданного темпа нагрева образцов (15 °С/мин) и выдержки образцов без изменения температуры в течение 30 мин до выключения электропитания.

Органические отходы для получения угля и газа. В табл. 1, 2 показаны результаты анализов состава органических отходов, которые использованы для исследований.

В табл. 1, 2 показаны результаты анализов состава органических отходов, которые использованы для исследований.

Таблица 1. Результаты анализа органических отходов, которые использованы для исследований в Украине

| Органические отходы | Углерод, С ^a | Водород, Н ^a | Кислород, О ^a | Зола, А ^a | Влажность, И ^a |
|--|-------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------|---------------------------|
| | мас.% | | | | |
| Полиэтилентерефталат | 62.02 | 4.16 | 33.04 | 0.08 | 0.70 |
| Хлопчатобумажная ткань | 41.98 | 5.85 | 46.60 | 0.49 | 5.08 |
| Ткань из полиэстера (65 мас.%) и хлопка (35 мас.%) | 55.40 | 4.84 | 38.36 | 0.43 | 0.97 |
| Лузга подсолнечника | 40.14 | 6.06 | 36.37 | 7.48 | 9.95 |

Таблица 2. Результаты технического анализа органических отходов, которые использованы для исследований в Индии

| Органические отходы | Сухая проба | | |
|--|-------------|-------|-----------------------|
| | Летучие | Зола | Фиксированный углерод |
| Предгидролизатный жом сердцевины сахарного тростника (ПЖССТ) | 86.00 | 8.39 | 5.61 |
| Жом сахарного тростника (ЖСТ) | 83.96 | 14.05 | 1.99 |

Катализаторы для конверсии летучих веществ. *Пористый магнитно сепарируемый никелевый катализатор Индийского института нефти.* Синтез магнитно сепарируемых пористых никелевых наночастиц осуществлялся с использованием органосиланов как структурообразующих (стабилизирующих) агентов.

Магнитно сепарируемые пористые никелевые частицы синтезированы с использованием весового соотношения никеля и носителя 3.4/1.0.

Соли никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2 г растворяли в 200 мл дистиллированной воды, добавляли водный раствор NaOH для поддержания pH раствора до 11.5. Затем при интенсивном перемешивании при температуре 40 °С в течение 30 мин добавляли 1.1 г октадецила диметил (3-триметоксисилилпропил) хлорида аммония (ODAC) в 60%-ном растворе метанола. В полученную смесь при интенсивном перемешивании и увеличении температуры до 80 °С добавляли 10 мл гидразин гидрата и 10 мл водного раствора NaBH_4 . Через 20 мин образовывался черный осадок никелевых наночастиц, стабилизированных кремнием. Полученную смесь дополнительно перемешивали в течение 2 ч при 80 °С для восстановления никеля. Выпавший в осадок продукт отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Продукт сушили в печи при температуре 80 °С в течение 12 ч. С целью определения характеристик полученного материала использовали рентгеноструктурный анализ, анализ сканирующим электронным микроскопом, метод N_2 -сорбции, метод ИК-Фурье, термогравиметрический анализ.

На рис. 4 показана изотерма адсорбции азота и распределение размера пор магнитно сепарируемого никелевого нанокатализатора, стабилизированного кремнием.

Анализ изотермы адсорбции N_2 (рис. 4) показал, что прокаленный катализатор имеет площадь поверхности, рассчитанную по методу Брунауэра, Эммита и Тейлора (БЭТ), равную 88.08 м²/г, средний диаметр пор – 4.8 нм, общий объем пор – 0.1518 см³/г. Размер частиц пористого магнитно сепарируемого никелевого катализатора (рис. 5) – 250–321 нм.

Наноструктурированный железный катализатор Института физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины. Катализатор представляет собой порошок металлического железа со средним размером частиц 10 мкм, частично окисленного вследствие взаимодействия с кислородом и влагой воздуха (табл. 3, рис. 6).

Таблица 3. Основные характеристики и показатели наноструктурированного железного катализатора

| Характеристика | Показатель |
|---|----------------------------|
| Внешний вид | Порошок серебристого цвета |
| Химический состав (восстановленное состояние), % Fe | 100 |
| Насыпная плотность, кг/дм ³ | 2.6 |
| Средний размер частиц, мкм | 10 |
| Поглощение кислорода при 25 °С восстановленным катализатором ($t_{\text{red}} = 500$ °С), мл/г | 0.32 |
| Площадь поверхности, м ² /г | 65.0 ± 0.1 |

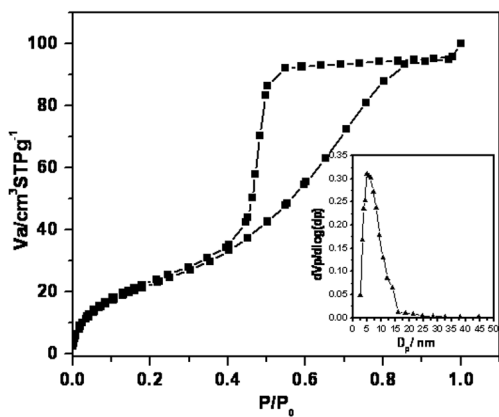


Рис. 4. Изотерма адсорбции N_2 и распределение размера пор магнитно сепарируемого никелевого нанокатализатора, стабилизированного кремнием

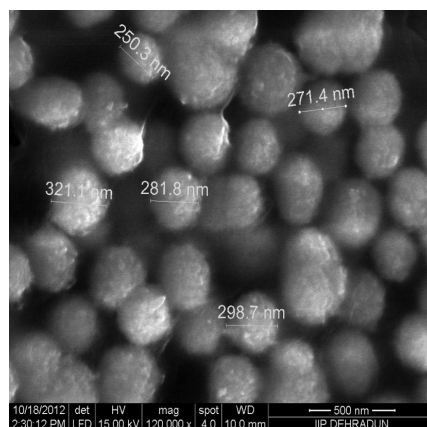


Рис. 5. Результаты сканирования полученных частиц никелевого катализатора электронным микроскопом

Ядро частицы составляет металлическое железо, покрытое оксидной коркой с поверхностными гидроксильными группами (рис. 7). Толщина оксидного слоя по результатам термопрограммированного восстановления водородом – 30–50 нм. Катализатор может быть полностью восстановлен до металлического железа водородом в течение 2 ч при температуре 500 °С.

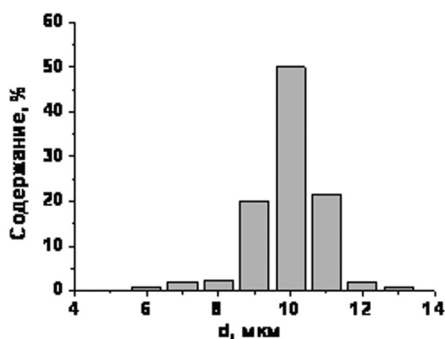


Рис. 6. Распределение частиц наноструктурированного железного катализатора по размерам (данные оптической микроскопии)

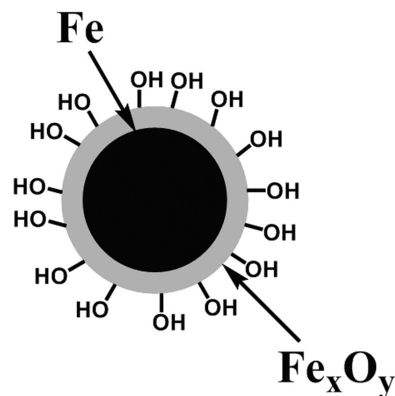


Рис. 7. Схема наноструктурированного железного катализатора

Результаты экспериментальных исследований. *Получение угля из отходов полиэтилентерефталата, хлопчатобумажной ткани и ткани из полиэстера и хлопка.* На первом этапе исследований была использована установка, схема которой показана на рис. 1, для получения угля из органических отходов и исследования влияния выхода летучих веществ из отходов на темп нагрева образцов.

Вес ПЭТ до начала карбонизации – 3.78 г, влажность – 0.7%. Вес сухого угля после карбонизации составил 0.73 г. Выход сухого угля в пересчете на сухой ПЭТ – 19.4%. Во время карбонизации (рис. 8, *a*, *б*) проходили процессы: стеклования (65 °С), плавления (247 °С) и выход летучих веществ (367 °С).

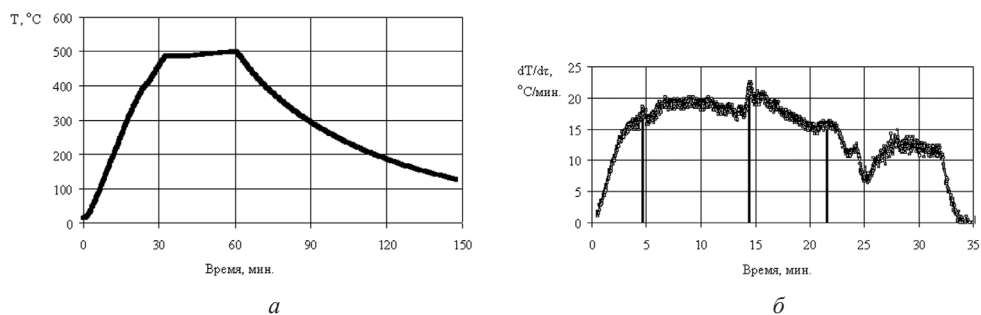


Рис. 8. Температура (*a*) и темп изменения температуры (*б*) в слое полиэтилентерефталата и его продуктов во время карбонизации

На рис. 9, *a*, *б* показаны температуры и темп изменения температуры слоя хлопчатобумажной ткани и ее продуктов во время проведения карбонизации.

Вес хлопчатобумажной ткани до начала карбонизации – 3.74 г, влажность – 5.08%. Вес сухого угля после карбонизации составил 0.81 г. Выход сухого угля в пересчете на сухую хлопчатобумажную ткань – 22.8%. Во время карбонизации (рис. 9, *б*) проходили процессы: сушки и выход летучих веществ. Начало влияния выхода летучих веществ на темп нагрева слоя – 170 °С.

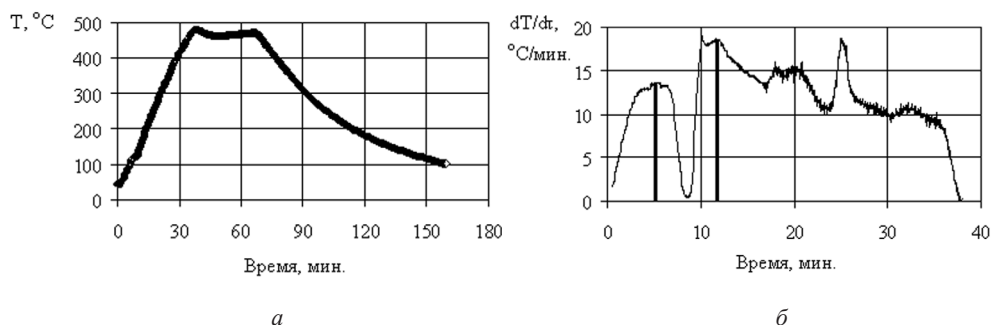


Рис. 9. Температура (*a*) и темп изменения температуры (*б*) в слое хлопчатобумажной ткани и ее продуктов во время карбонизации

На рис. 10, *a*, *б* показана температура и темп изменения температуры слоя ткани из полиэстера и хлопка и ее продуктов во время проведения карбонизации. Ткань из полиэстера и хлопка состоит из полиэстера (формула которого такая же, как и у ПЭТ) $[(C_{10}H_8O_4)_n]$ и целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$. Таким образом, в результате карбонизации одновременно получался уголь из синтетического и природного полимеров.

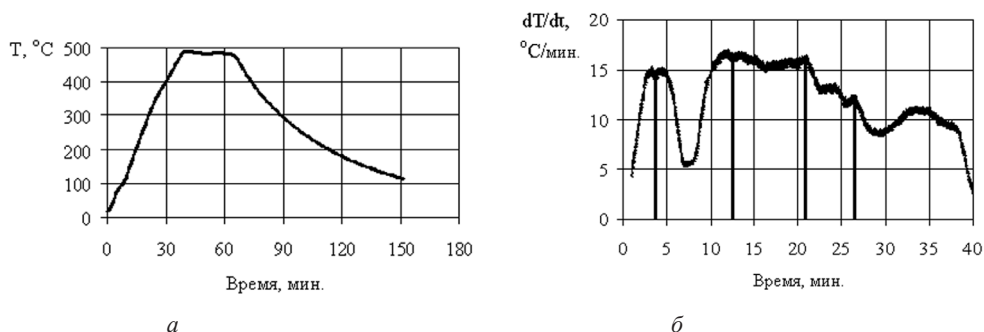


Рис. 10. Температура (а) и темп изменения температуры (б) в слое ткани из полиэстера и хлопка и ее продуктов во время карбонизации

Вес ткани из полиэстера и хлопка до начала карбонизации – 3.78 г, влажность – 0.97%. Вес сухого угля после карбонизации составил 0.714 г. Выход сухого угля в пересчете на сухую хлопчатобумажную ткань – 19.1%. Во время карбонизации (рис. 10, б) проходили процессы: стеклования полиэстера (65 °С), выход летучих веществ из хлопка (170 °С), плавление полиэстера (295 °С), выход летучих веществ из полиэстера (367 °С).

В процессе как отдельной карбонизации синтетического и природного полимера, так и их смеси (в виде ткани из полиэстера и хлопка) сохранялся стадийный механизм карбонизации, который зависел от состава отходов и температуры конверсии.

Карбонизация лузги подсолнечника без использования и с использованием никелевого катализатора. На втором этапе исследований в стальной реактор (рис. 2) загружался 1 г лузги подсолнечника. Карбонизация лузги подсолнечника проводилась в стальном реакторе таким же образом, как в керамическом реакторе. Эксперименты выполнялись без катализатора и с использованием никелевого катализатора. В случае использования никелевого катализатора в металлический реактор загружалось 0.954 г лузги подсолнечника, 0.954 г никелевого катализатора и 1.595 г песка. Влажность лузги – 14.2%, катализатора – 8.55%, песка – 4.4%.

Выход угля в пересчете на сухой вес лузги подсолнечника – 36.8%. Состав полученного угля по результатам технического анализа, мас. %: влажность (W^a) – 4.75, зола (A^a) – 23.51, летучие вещества (V^a) – 37.26, фиксированный углерод (C_{ϕ}^a) – 34.48. Низшая теплота сгорания угля – 20.34 МДж/кг.

В результате карбонизации лузги подсолнечника без использования катализаторов получен газ с высоким содержанием углекислого газа (48–73 об.%) и с низким содержанием водорода (до 13 об.%) (рис. 11).

При использовании пористого магнитно сепарируемого никелевого катализатора для конверсии летучих веществ, полученных после карбонизации лузги подсолнечника, производился сухой газ с содержанием водорода до 52 об. % (с теплотой сгорания 8.4–12.8 МДж/м³) и древесный уголь (с теплотой сгорания – 20.34 МДж/кг).

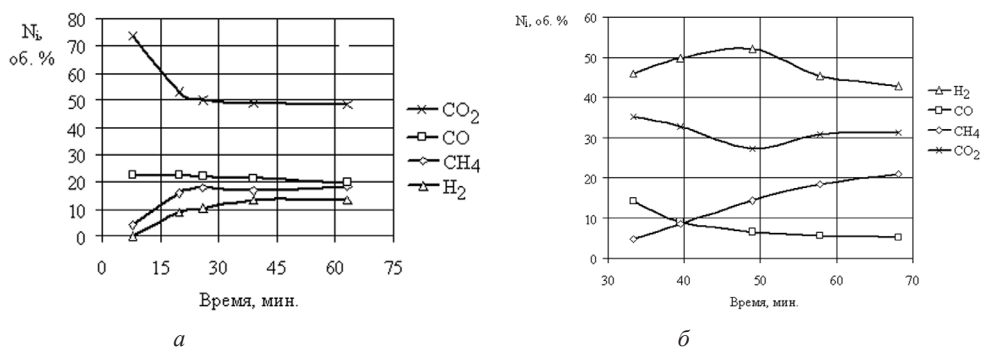


Рис. 11. Состав сухого полученного газа из лузги подсолнечника без использования (а) и с использованием (б) никелевого катализатора

Карбонизация твердых отходов производства сахара из сахарного тростника. Карбонизация предгидролизатного жома сердцевины сахарного тростника (ПЖССТ). В стальной реактор (рис. 3) загружалось 2 г сухого ПЖССТ и 0.8 г пористого магнитно сепарируемого никелевого катализатора.

Темп нагрева образца изменялся автоматически за счет изменения электрической мощности нагревателей для достижения температуры слоя 410 °С за 30 мин с последующей выдержкой температуры образца при температуре 400–410 °С в течение 30 мин (рис. 12).

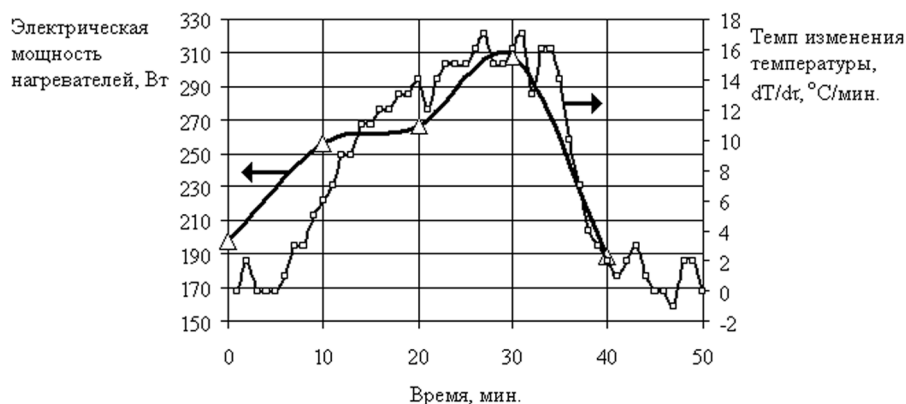


Рис. 12. Электрическая мощность нагревателей и темп изменения температуры в слое ПЖССТ и его продуктов во время карбонизации

Первые 30 мин наблюдалось увеличение концентрации водорода в полученном сухом газе до 32 об.%, в течение последующих 30 мин – конденсация смолы на никелевом катализаторе и конверсия смолы с увеличением концентрации водорода до 42 об.% (рис. 13).

Выход сухого угля в пересчете на сухой вес ПЖССТ составил 29.18 мас.%. Состав угля по результатам технического анализа, мас.%: I^a – 2.99, A^a – 24.76, I^a – 27.97, C^a – 44.28. Низшая теплота сгорания полученного угля – 20.7 МДж/кг.

Карбонизация жома сахарного тростника (ЖСТ) (рис. 14, 15). В стальной реактор загружалось 1.48 г сухого ЖСТ и 1.2 г пористого магнитно сепарируемого никелевого катализатора.

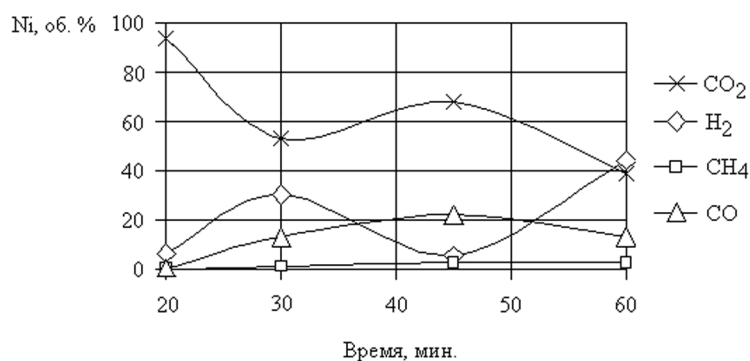
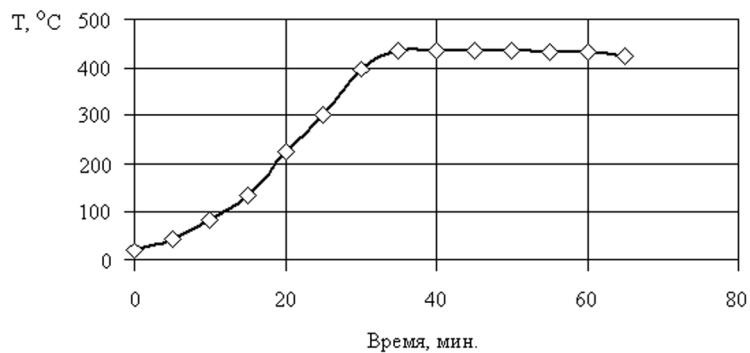
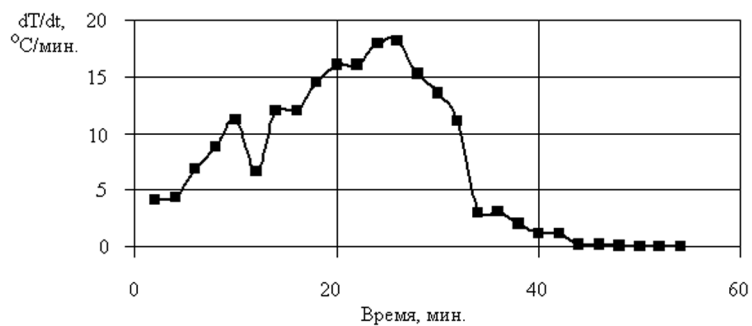


Рис. 13. Состав газа на выходе из охладителя после карбонизации ПЖССТ с использованием никелевого катализатора



a



б

Рис. 14. Температура (а) и темп изменения температуры в слое ЖСТ и его продуктов (б) во время карбонизации

Выход сухого угля в пересчете на сухой вес ЖСТ составил 38.0 мас.%. Состав угля по результатам технического анализа, мас.%: W^a – 14.46, A^a – 14.23, V^a – 27.91, C_{ϕ}^a – 43.4. Низшая теплота сгорания полученного угля – 20.4 МДж/кг.

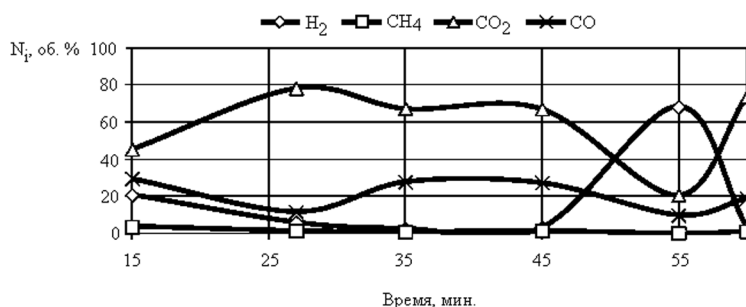


Рис. 15. Состав газа на выходе из охладителя после карбонизации ЖСТ с использованием никелевого катализатора

Карбонизация ткани из полиэстера и хлопка без использования и с использованием магнитно сепарируемого никелевого и наноструктурированного железного катализаторов конверсии летучих веществ. Для экспериментов использована установка, схема которой показана на рис. 2. Эксперименты проводились с 1 г ткани из полиэстера и хлопка без использования катализаторов и с использованием 1 г магнитно сепарируемого никелевого и 1 г наноструктурированного железного катализаторов конверсии летучих веществ (рис. 16, табл. 4). В результате карбонизации ткани из полиэстера и хлопка без использования водяного пара удалось увеличить содержание водорода в получаемом сухом газе: при использовании никелевого катализатора до 42 об.%, а железного катализатора – до 56 об.%.

Таблица 4. Состав всего полученного в процессе карбонизации газа на выходе из холодильника

| Режим работы | H ₂ | CO | CO ₂ | CH ₄ |
|--------------------|----------------|-------|-----------------|-----------------|
| | об. % | | | |
| Без катализаторов | 8.44 | 34.15 | 53.14 | 4.27 |
| С Fe-катализатором | 30.14 | 24.13 | 42.36 | 3.37 |
| С Ni-катализатором | 23.74 | 23.17 | 50.35 | 2.75 |

Без добавления пара с применением только катализаторов увеличено мольное отношение H₂/CO в полученном газе от 0.25 до 1.02 с использованием Ni-катализатора и до 1.25 с использованием Fe-катализатора.

На рис. 17 приведено сравнение расходов газа (мг/с) и выходов газа (мас.%) в случае работы без катализатора и с использованием магнитно сепарируемого никелевого и наноструктурированного железного катализаторов конверсии летучих веществ.

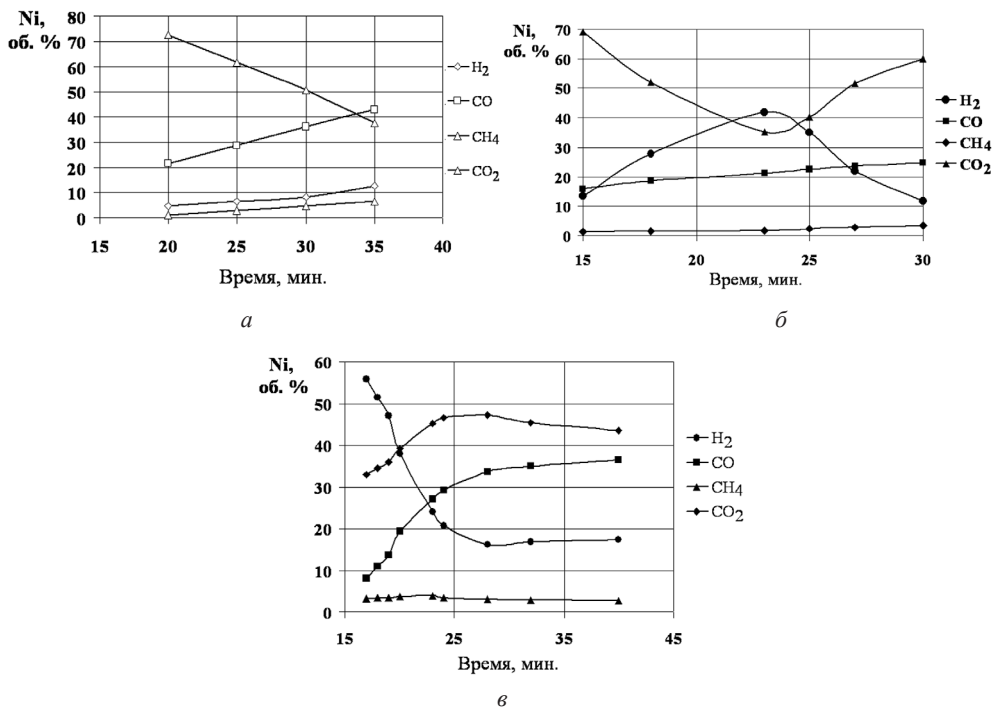
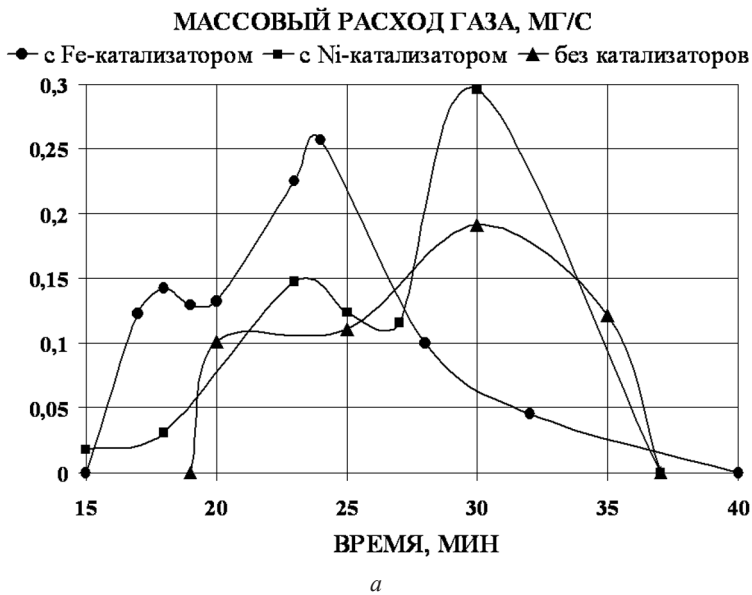


Рис. 16. Состав полученного газа после холодильника без использования катализаторов (а) и с использованием магнитно сепарируемого никелевого (б) и наноструктурированного железного катализаторов конверсии летучих (в)



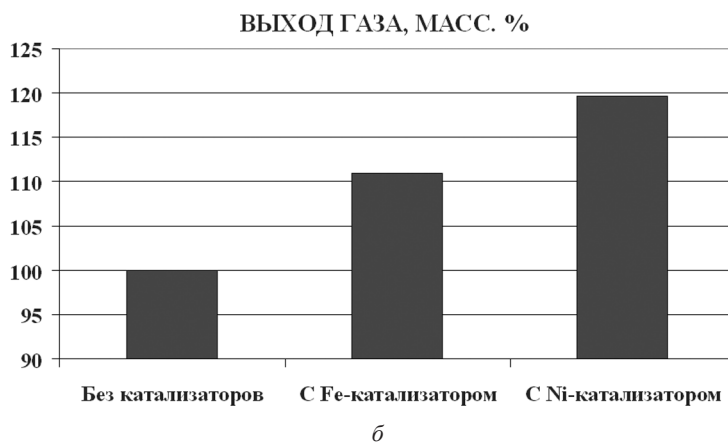


Рис. 17. Расходы газов (мг/с) и выход газов (масс.%) в случае работы без катализатора и с использованием магнитно сепарируемого никелевого и наноструктурированного железного катализаторов конверсии летучих веществ

Выводы. 1. Исследованы процессы карбонизации отходов биомассы (лузга подсолнечника и твердые отходы производства сахара из сахарного тростника) и муниципальных отходов (полиэтилентерефталат, ткань из полиэстера (65 мас.%) и хлопка (35 мас.%), хлопчатобумажная ткань).

2. Выход сухого угля в пересчете на сухую массу образца: лузги подсолнечника составил 36.8 %, отходов сахарного тростника – 29.2–38.0%, полиэтилентерефталата – 19.4%, ткани из полиэстера и хлопка – 19.1% и хлопчатобумажной ткани – 22.8% соответственно. Влияние изменения выхода летучих веществ на темп нагрева образца наблюдалось при температуре: лузги подсолнечника – 232 °С, отходов сахарного тростника – 261 °С, полиэтилентерефталата – 367 °С, ткани из полиэстера и хлопка – 170 °С.

3. Для экспериментальных исследований в Институте угольных энерготехнологий НАН Украины с целью увеличения содержания водорода в газе после карбонизации отходов в Индийском институте нефти разработан пористый никелевый магнитный катализатор, а в Институте физической химии НАН Украины им. Л. В. Писаржевского – железный наноструктурированный катализатор конверсии летучих веществ.

3. Новые катализаторы использованы для конверсии летучих веществ лузги подсолнечника и ткани из полиэстера и хлопка.

4. В результате карбонизации лузги подсолнечника с применением никелевого катализатора без использования водяного пара удалось увеличить содержание водорода в получаемом сухом газе до 52 об.%.

5. В результате карбонизации ткани из полиэстера и хлопка без использования водяного пара удалось увеличить содержание водорода в получаемом сухом газе: при использовании никелевого катализатора до 42 об.%, а железного катализатора – до 56 об.%.

6. В результате карбонизации твердых отходов с использованием катализаторов конверсии летучих веществ получен не только уголь с теплотой сгорания более 20 МДж/кг, но и газ с теплотой сгорания более 7 МДж/нм³, пригодный для конверсии в жидкое моторное топливо.

Экспериментальные исследования проводились в рамках выполнения целевой программы фундаментальных исследований Национальной академии наук Украины «Водород в альтернативной энергетике и новых технологиях», выполнения протокола о международном сотрудничестве между Государственным агентством по науке, инновации и информатизации Украины и правительством Республики Индия. Авторы выражают искреннюю признательность всем вышеперечисленным организациям за поддержку исследований.

Литература

[1] Дудник А. Н., Стрижак П. Е., Трипольский А. И. и др. // Энергоэффективность–2012: Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. Санкт-Петербург, 2012. С. 48.

[2] Дудник А. Н., Стрижак П. Е., Трипольский А. И. и др. // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии: Сб. науч. статей. 2012. № 3(11). С. 80.

ГАЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВ И ХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ ИЗ ОРГАНОПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

А. В. Ложечник¹⁾, В. Н. Макатун²⁾, А. Н. Никончук¹⁾

¹⁾ *Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
Беларусь, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 15,
e-mail: lozhechnikav@mail.ru*

²⁾ *Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13*

Реферат: *на примере утилизации резинотехнических отходов разработан технологический процесс переработки органополимерных материалов, который позволяет наряду с переработкой изношенных шин утилизировать многочисленные отходы пластмасс и полимеров, в том числе содержащих хлор, серу, металлы и их соединения.*

Ключевые слова: *переработка отходов, шиневый реактор, паротермолиз.*

Сложная экологическая обстановка в мире в значительной мере является следствием постоянного увеличения количества промышленных и бытовых отходов и неудовлетворительной их переработки [1]. Оптимальное решение проблемы – разработать и внедрить в производство малоотходные технологии. Однако экологические проблемы следует рассматривать в совокупности с социально-экономическими процессами, поэтому создание и использование таких технологий – процесс длительный, а во многих производствах – технически и экономически нереальный. Поэтому еще длительное время отходы производства и потребления будут негативно влиять на качество жизни общества.

В связи с этим важнейшей задачей современных хозяйственных руководителей является организация переработки отходов с целью их обезвреживания и рационального использования. Эта задача может быть решена только тогда, когда при принятии хозяйственных решений их экологические последствия будут рассматриваться как главные наряду с социальными и экономическими.

Большое внимание уделяется проблеме использования биомассы в качестве топлива, но надежно работающего оборудования и технологий для этой цели очень мало. Во многом это объясняется высокой и зависящей от ряда факторов влажностью исходного сырья. При прямом сжигании растительной биомассы наличие избыточной влаги и затраты энергии на ее испарение приводят к затуханию процесса горения или препятствуют получению достаточно высокой температуры в топочной камере, вследствие чего происходит неполное сгорание с высоким выбросом в атмосферу экологически опасных веществ. Если не имеется дешевого бросового тепла, отбираемого от другого

процесса для предварительной подсушки сырья, применение отдельной системы сушки делает процесс сжигания биомассы слишком дорогостоящим и экономически невыгодным [2].

Настоящий проект предполагает создание перспективного экологически безопасного процесса термической переработки органического сырья с получением ценных продуктов химико-технологического и энергетического назначения.

Методы переработки органосодержащего сырья для получения энергоэффективного материала. В современном мире одной из самых важных проблем является сохранение на Земле таких условий, которые бы обеспечивали безопасное и комфортное существование не только ныне живущего и следующего поколений, но и поколений отдаленных потомков. Однако всеповышающиеся требования к комфорту привели к ухудшению экологической обстановки на Земле. Один из примеров – так называемый «парниковый эффект». Его опасность заключается в грозящем повышении температуры на планете, а значит – изменение биоэкоценоза. Считается, что снижению «парникового эффекта» будет служить замена традиционных, невозобновляемых (нефть, газ) источников энергии современными, высокотехнологическими образцами топлива.

Непрерывный рост цен на нефтяные топлива и природный газ, а также периодически возникающие энергетические кризисы способствовали проведению многочисленных исследований по поиску иных источников энергии.

Резинотехнические отходы. Среди широкой номенклатуры органических отходов утилизация резинотехнических отходов занимает особое место, поскольку накапливаемые в местах их эксплуатации, вывозимые на свалки или рассеянные на окружающих территориях, они загрязняют окружающую среду. Кроме того, они обладают высокой пожароопасностью, а продукты их неконтролируемого сжигания оказывают крайне вредное влияние на почву, воду, воздушный бассейн и их обитателей.

Общий уровень вторичной переработки резинотехнических отходов для большинства стран не превышает 30% от возможного сбора, а традиционные способы их утилизации – восстановительный ремонт, регенерация резины, измельчение в крошку и последующее использование ее для изготовления резинобитумной изоляции, плит и других изделий – не могут охватить весь объем главным образом по причине значительного увеличения производства шин, армированных металлическим кордом.

В последние годы ведутся интенсивные поисковые работы по изысканию возможности получения продуктов энергетического и химико-технологического назначения из изношенных шин, которые содержат значительные количества углеводов и углерода, являясь по существу источником ценных материалов, использование которых позволит сэкономить природные ресурсы. Вышедшие из эксплуатации изношенные шины являются источником длительного загрязнения окружающей среды. Вместе с тем амортизированные автомобильные шины содержат в себе ценное сырье: каучук, металл, текстильный корд.

Сжигание изношенных шин нельзя признать рациональным способом их утилизации, так как входящие в их состав полимеры и дисперсные наполнители безвозвратно теряются и не возвращаются в сферу материального производства, а использование этого процесса требует создания сложных установок для очистки отходящих газообразных продуктов.

В мире используется значительное количество различных способов переработки изношенных автопокрышек.

Первый способ – измельчение сырья в резиновую крошку механическим (самый распространенный в мире), криогенным и другими способами с отделением металлического и текстильного корда. Резиновая крошка применяется в качестве наполнителя резиносодержащих изделий типа спортивных матов, груш, а также плит, ковриков, наливных напольных покрытий и кровельных материалов, засыпки футбольных полей и т. п.

Попытки применения резиновой крошки в качестве наполнителя для производства резиносодержащих асфальтобетонных дорожных покрытий показали экологическую опасность такого покрытия [3]. Резиновый наполнитель выкрашивается из дорожного полотна и рассеивается, загрязняя окружающую среду. Таким образом, этот способ не ликвидирует экологическую опасность такого вида отходов, а только откладывает решение данной проблемы и усложняет ее. По причине вредного воздействия на человека резиновая крошка больше не используется для засыпки детских площадок и стадионов. Несмотря на распространенность такого метода, рынок резиновой крошки приблизился к своему насыщению, а проблема утилизации резиносодержащих отходов, по сути, так и остается нерешенной.

Второй способ – пиролиз сырья (разложение при высокой температуре ≈ 500 °С) с получением технического углерода невысокого качества (из-за повышенного содержания в нем кокса и золы, масел и прочих компонентов), горючего газа, используемого для производства тепловой энергии, а также металлического лома. Основной недостаток такого способа переработки – цикличность работы, высокие выбросы токсичных продуктов пиролиза и сгорания горючих газов, представляющих опасность для людей и окружающей среды.

Третий способ – растворение сырья в горячем битуме и маслах. При таком способе переработки производится сырье для дорожного строительства в виде модифицированного битума, металлолом и сырье для получения технического углерода. Технология достаточно энергоемкая. Модифицированный битум в силу его высокой стоимости по сравнению с аналогами, полученными обычным способом, не имеет пока шансов заменить их в производстве асфальтобетонных смесей. Кроме того, требуются извлечение и переработка углеродсодержащего остатка, что делает данное производство неэкологичным. Следует также отметить и пожароопасность данного производства.

Четвертый способ – сжигание частично измельченных автошин (резиновых чипсов). Данный способ наиболее распространен в США, где резиновые чипсы используются в смеси с каменным углем в качестве топлива для ТЭЦ и

сушки бетона. Старые шины традиционно использовались в качестве заменителей топлива благодаря высокой теплоте сгорания. Однако высокая токсичность продуктов сгорания, а также уровень цен на каменный уголь, особенно в угледобывающих странах, сделали такой метод малоперспективным.

Пятый способ – девулканизация резиновой крошки с получением девулканизата – заменителя резины – технологически сложен, энергоемок, получаемый продукт дорог и низкого качества.

По мнению специалистов, экономически эффективной в современных условиях является технология переработки резиновой крошки, получаемой при утилизации старых автопокрышек, путем термолиза ее в органическом теплоносителе. Важным преимуществом данной технологии является не только уничтожение вредных и практически не разлагающихся отходов, но и получение на конечной стадии процесса переработки высоколиквидных продуктов, таких, как технический углерод и синтетическая нефть.

Синтетическая нефть не уступает по своим свойствам природной нефти, а также имеет преимущества благодаря полному отсутствию парафинов, низкому содержанию серы и отсутствию воды. Синтетическая нефть принимается нефтеперерабатывающими заводами.

Технический углерод может использоваться для производства лакокрасочных покрытий, резинотехнических изделий и автошин, в металлургии и во многих других отраслях промышленности [4]. Другое применение – в качестве сырья для производства электропроводного техуглерода и сырья для производства углерод-углеродных материалов для металлургической промышленности. Кроме того, углеродистый остаток может быть использован в качестве твердого топлива, компонента для приготовления асфальта, при производстве химических источников тока, электропроводящих экранов, шахтных кабелей.

Отходы растительного происхождения. Во всем мире имеются отходы растительного происхождения, которые в прошлом оставались в большей мере не использованными. Теперь эти продукты в возрастающей мере перерабатываются и находят свое дальнейшее применение.

В основном растительное сырье перерабатывается в биотопливо или топливные гранулы. Сырьем для производства такого топлива или пеллет могут быть древесные отходы: кора, опилки, щепа и другие отходы лесозаготовки, а также отходы сельскохозяйственных культур: солома, лузга подсолнечника, отходы кукурузы, крупяного производства и т. п.

Потребление топливных гранул во всем мире растет очень быстрыми темпами (около 30–50% в год); это связано с долгосрочной тенденцией роста цен на углеводородное топливо, истощением его мировых запасов.

В России и Беларуси отходы сельского хозяйства сегодня – почти невосребованный ресурс [5]. Например, используется лишь 10% всего объема соломы (в основном в животноводстве в качестве подстилки скоту, как добавка в корма).

Между тем масса накопления соломы злаковых и крупяных культур в России за год составляет 80–100 млн т. При этом чаще всего солому сжигают или запахивают в землю.

Сравнительная теплотворная способность различных видов топлива:

| | |
|--------------------|-------------------|
| Природный газ | 8060 Ккал/куб. м |
| Уголь | 4000–6000 Ккал/кг |
| Пеллеты из соломы | 3500–4400 Ккал/кг |
| Подсолнечная лузга | 3685 Ккал/кг |

В табл. 1 представлены некоторые характеристики биологического топлива.

Таблица 1. Сравнительная таблица различных видов биотоплива

| Биотопливо | Теплота сгорания, кВт · ч/кг | Зольность, % | N, % | Cl, мг/кг | S, мг/кг |
|-------------------------|------------------------------|--------------|------|-----------|----------|
| Злаковая солома | 4.78 | 5.68 | 0.47 | 2.503 | 737 |
| Рапсовая солома | 4.76 | 6.20 | 0.84 | 4.668 | 2.703 |
| Целое злаковое растение | 4.76 | 4.24 | 1.16 | 1.807 | 1.370 |
| Злаковые зерна | 4.72 | 2.26 | 1.96 | 660 | 1.050 |
| Рапсовые зерна | 7.35 | 4.60 | 3.94 | – | 1.000 |
| Сено | 4.83 | 5.71 | 1.14 | 3.112 | 1.581 |
| Луговое сено | 4.74 | 7.09 | 1.26 | 7.588 | 1650 |
| Хвойная древесина | 5.23 | 0.79 | 0.14 | 87 | 234 |
| Лиственная древесина | 5.11 | 0.55 | 0.49 | 163 | 402 |

От древесных опилок солома отличается большим содержанием летучих веществ и низкой плотностью (плотность хранения около 0.1–0.2 т/м³), временем горения, большим по сравнению с древесными отходами содержанием золы, калия, хлора.

В качестве топлива в основном отходы используются в их естественном состоянии, в редких случаях – высушенными, порубленными и уплотненными. Недостатками такого использования являются:

сезонность урожая;

значительные затраты на транспортировку и хранение;

отдельные характеристики, которые отличаются от таковых древесины и древесного угля.

Как известно, солома не относится к питательным кормам для крупного рогатого скота и домашних животных, они едят ее неохотно, поэтому их владельцы предпочитают закупать более эффективную продукцию [6]. Данное обстоятельство способствует осуществлению сельскохозяйственной идеи бизнеса по переработке соломы в ценный питательный корм, не уступающий по качеству селу и некоторым другим кормам, что позволяет получать прибыль от продажи или содержания скота в личном подворье. Солому перерабатывали: рубили топором, косой, запаривали кипятком, мешали с мукой и отрубями.

Ученые тоже не отставали: проводились различные эксперименты по переработке соломы. Солому перемалывали в муку, силосовали, добавляли дрожжи. Существенного влияния на переваримость эти манипуляции не оказали.

Переработка соломы в топливные брикеты позволяет решить многие проблемы. Брикеты из соломы обладают теплотворной способностью, на единицу

объема почти в 10 раз большей, чем исходное сырье. Также брикетирование позволит решить вопросы с хранением независимо от времени года, с транспортировкой, автоматизировать процесс загрузки в топочные устройства. Предлагается метод шнекового прессования, который позволяет получать топливные брикеты высокой плотности с повышенной устойчивостью к влажности. На прессе топливных брикетов получены положительные результаты при прессовании соломы зерновых, рапсовой соломы, костры льна.

При переработке соломы в топливные брикеты необходимо заострить внимание на одном важном моменте [7]. Дело в том, что солома имеет обычно низкую температуру плавления золы, а застывшая зола моментально выводит из строя обычные топочные устройства, предназначенные для древесины или угля. Поэтому сжигать такое топливо в обычных топках нельзя, потребуются специальные котлы.

Проблема с низкой температурой плавления золы относится не только к соломе, также этим страдают многие прочие сельскохозяйственные растительные отходы: шелуха риса, лузга подсолнечника и др.

В 2002 г. Всемирный банк провел в Молдове масштабное исследование с целью изучить возможность использования местных источников возобновляемой энергии [8]. В качестве одного из них была признана солома: после уборки урожая ее остается на полях около миллиона тонн. Правила предписывают эту солому перемалывать с тем, чтобы во время вспашки труха смешивалась бы с землей и служила бы естественным удобрением. Однако этот процесс достаточно дорогостоящий и малоэффективный. Поэтому фермеры предпочитают солому просто сжигать. С другой стороны, солома – естественный источник энергии, тонна соломы заменяет 550 кг угля или 350 куб. м природного газа.

Экспериментальный стенд со шнековым термолизным реактором был разработан на основе данных [9]. Фотография и схема установки со шнековым термолизным реактором представлены на рис. 1 и 2, технические характеристики установки приведены в табл. 2.

Таблица 2. Технические характеристики установки

| Наименование | Значение |
|---|---------------------|
| Производительность, кг/ч | 5 |
| Электрическая мощность стенда, кВт, не более | 25 |
| Напряжение питания, В | 380 |
| Транспортирующий газ | Азот, водяной пар |
| Диапазон изменения расхода транспортирующего газа, кг/с | $1-2 \cdot 10^{-3}$ |
| Габаритные размеры, мм, не более | |
| высота | 2070 |
| длина | 1200 |
| ширина | 1130 |
| Масса установки, кг, не более | 200 |

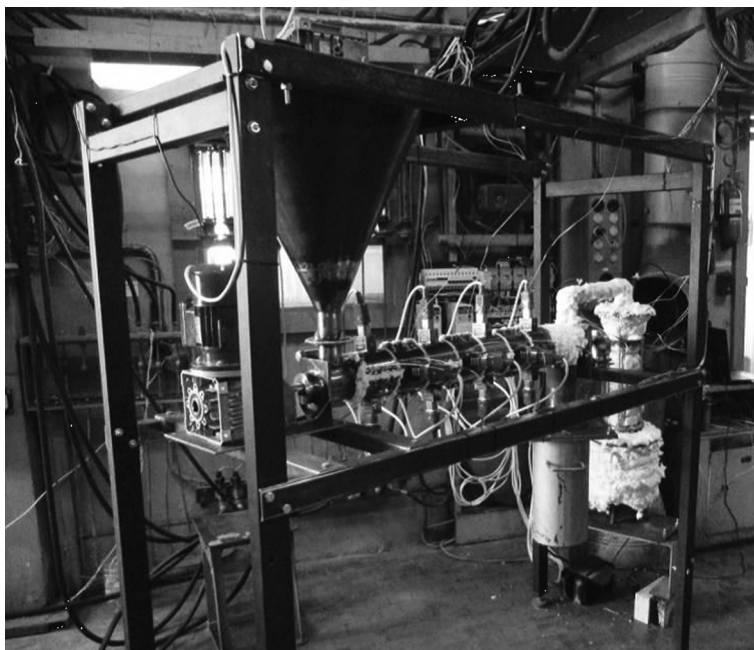


Рис. 1. Фотография установки со шнековым термолитным реактором

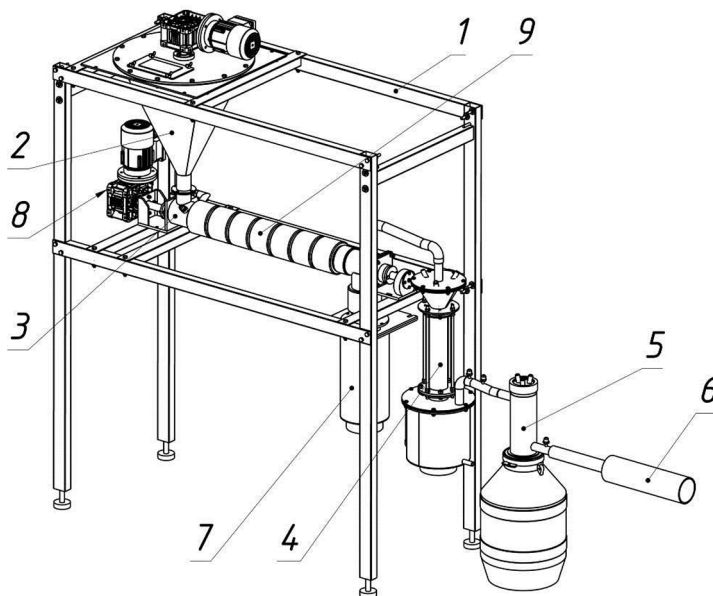


Рис. 2. Схема установки: 1 – опорный каркас; 2 – дозатор; 3 – шнековый реактор; 4 – конденсатор № 1; 5 – конденсатор № 2; 6 – отвод газа; 7 – бак углерода; 8 – мотор-редуктор; 9 – электрические нагреватели

В соответствии с предлагаемой схемой материал загружается в дозатор 2 и при помощи шнека подается в реактор. Шнек реактора приводится в движение мотором-редуктором 8. В реакторе 3 происходит нагрев материала, который осуществляется за счет контролируемых электрических нагревателей 9. Под действием температуры происходит разложение сырья и выделение органических паров. Температура нагрева реактора контролируется при помощи термопар, установленных между нагревателями и нагреваемыми поверхностями. В начальную зону реактора подается нейтральный газ (азот или водяной пар). Он предназначен для удаления воздуха при продувке системы перед началом реакции, а также в качестве транспортирующего газа во время процесса разложения.

В результате процесса деструкции происходит разделение реакционной смеси. Твердая фракция собирается в баке сбора коксозольного остатка 7 для анализа после остывания установки. В конденсаторах № 1 и № 2 происходит сбор сконденсировавшихся органических веществ, выделяющихся в процессе деструкции исходного материала.

Вся работа установки регулируется при помощи автоматизированного блока управления через программное обеспечение, установленное на персональном компьютере.

Установка подключается к системам снабжения:

- система электроснабжения;
- система водоснабжения;
- система подачи нейтрального газа;
- пульт управления.

Эксперименты по термолизу изношенных шин. В основу процесса термической переработки изношенных шин положена научная идея использования физико-механических свойств дисперсных систем и особенностей термообработки при средних температурах (450–550 °С) органических полимерных материалов, в том числе резины, с последующей конденсацией образующихся продуктов. В результате протекает термическая деструкция резины с образованием жидких (35–50 мас.%) и газообразных (6–8 мас.%) углеводородов, 6–10 мас.% металла и 30–58 мас.% углеродсодержащего твердого остатка. Энергетические затраты на термодеструкцию можно покрыть за счет использования жидких и газообразных углеводородов в качестве топлива, а вся технологическая схема получается замкнутой без выбросов в окружающую среду.

Для исследований использовалась резиновая крошка, имеющая следующие свойства:

1. Размер 5 × 5 × 2 мм.
2. Потеря массы при сушке (~ 150 °С) не более 0.5%.
3. Минеральный остаток при прогреве в окислительной атмосфере до ~ 700 °С на уровне 5%.
4. Элементный анализ, %: С ~ 87, Н ~ 7.5, S ~ 1.

5. По дифференциальному термическому анализу температура t° начала интенсивной потери массы в окислительной атмосфере 300°C , что соответствует экзотермическому эффекту (рис. 3). Регистрируется небольшой экзотермический эффект с перегибом на термогравиметрической кривой с максимумом при 250°C .

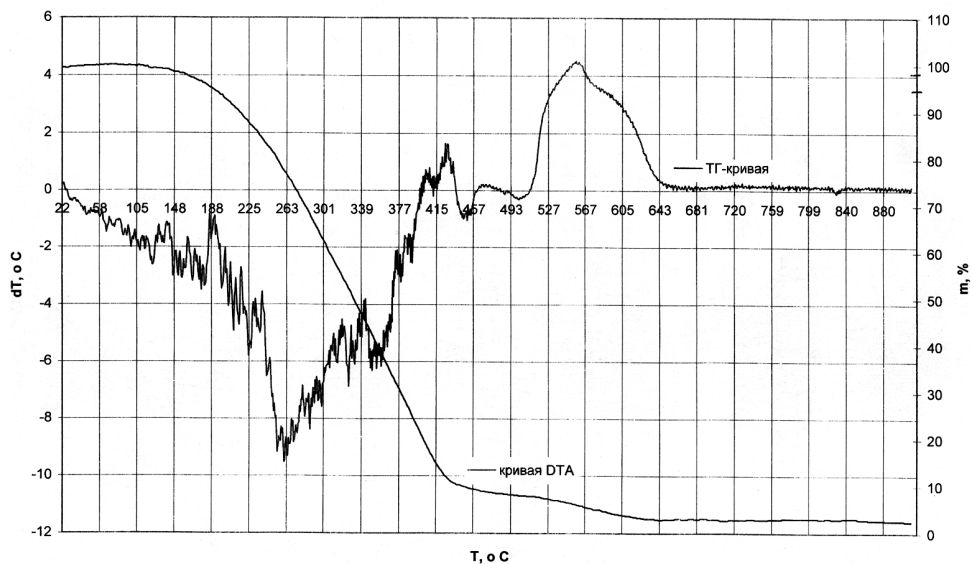


Рис. 3. Дифференциальный термический анализ исходного продукта

Выход жидкой фазы (масляный конденсат) зависит от режимов (но на уровне 54%); высокотемпературная ($t_{\text{конд}} = 110\text{--}120^\circ\text{C}$) фракция представляет собой однородную темную массу с консистенцией топливного мазута плотностью $0.90\text{--}0.91\text{ г/см}^3$; температура вспышки исходного масляного конденсата в закрытом тигле 118°C , в открытом – 154°C ; температура воспламенения 174°C , теплотворная способность 43.5 МДж/кг ; в хромато-масс-спектрах отчетливо выделяются максимумы при C_{10} , C_{15} , C_{20} , C_{25} , C_{30} , что соответствует олигомерам изопрена (рис. 4).

На политерме испарения (рис. 5) резинового масла наблюдается отчетливый перегиб в области 170°C , соответствующий потере массы $\sim 10\%$, т. е. жидкий конденсат содержит относительно низкокипящую фракцию, соответствующую пику C_{10} на хромато-масс-спектре. Эта фракция, выделенная путем вакуум-термической отгонки, представляет собой прозрачную жидкость светло-желтого цвета с температурой начала кипения около 170°C и показателем преломления, равным 1.

На рис. 6 и 7 приведены ИК и хромато-масс-спектры этой фракции. По хромато-масс поисковой системе (NIST-11) с достоверностью не менее 95% основной составляющей ее является лимонен. В ИК спектре в пределах чувствительности метода также не обнаружено дополнительных полос поглощения, и он совпадает с тестовым спектром лимонена [10].

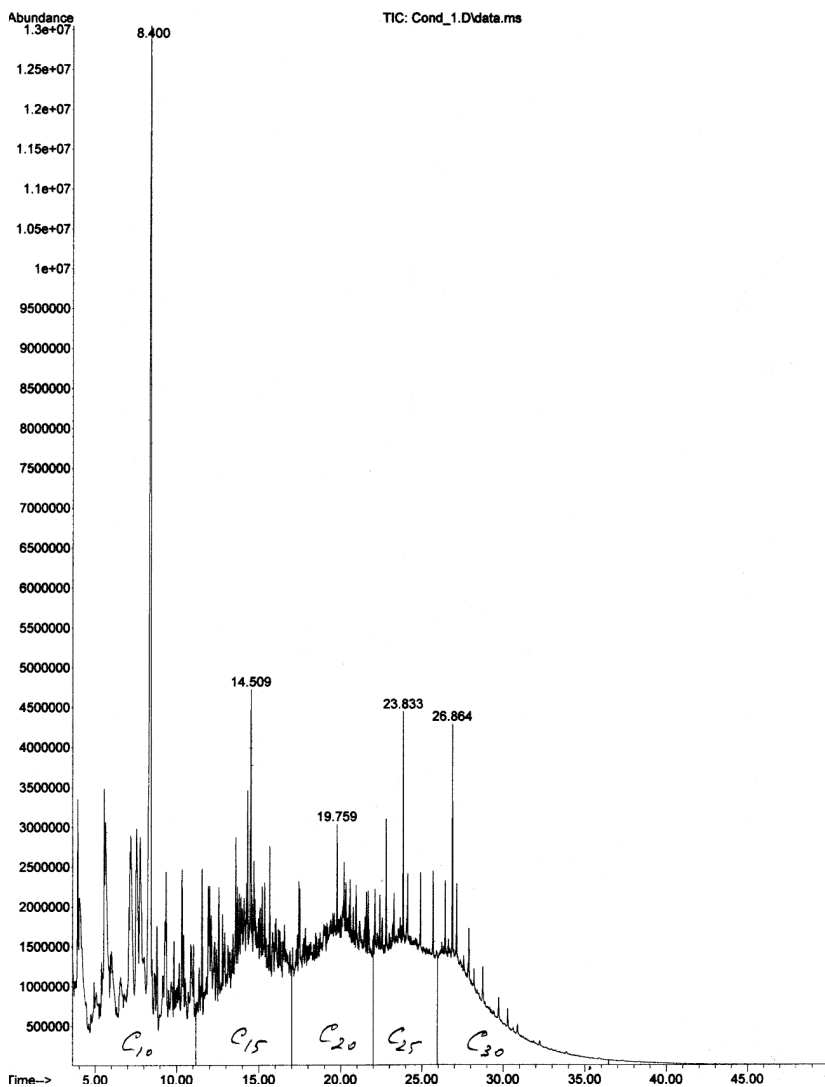


Рис. 4. Хромато-масс-спектр резинового масла

Выход твердой фракции (пироуглерод) зависит от режимов (но на уровне 35% от исходной загрузки); минеральный остаток после окислительного выжигания углеродистых веществ составляет 6%, основным компонентом которого, согласно рентгенофазовому анализу, является оксид цинка с примесью двуокиси титана. Нужно отметить, что обнаруживаемый в этих продуктах ZnO является вторичным. Предполагается, что изначальные серосодержащие вулканизаты в процессе парогазотермической деструкции абсорбируются минеральным наполнителем с образованием сульфидов, поскольку при кислотной обработке пироуглерода содержание серы может быть снижено до 0.5%, а в газовой фазе обнаруживается H₂S.

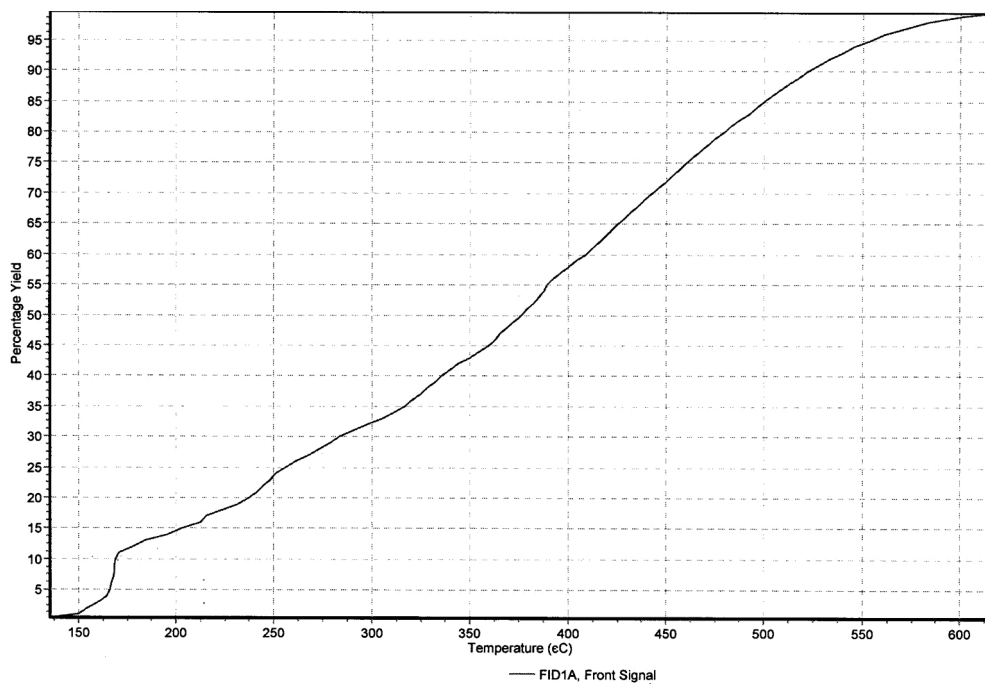


Рис. 5. Политерма испарения резинового масла

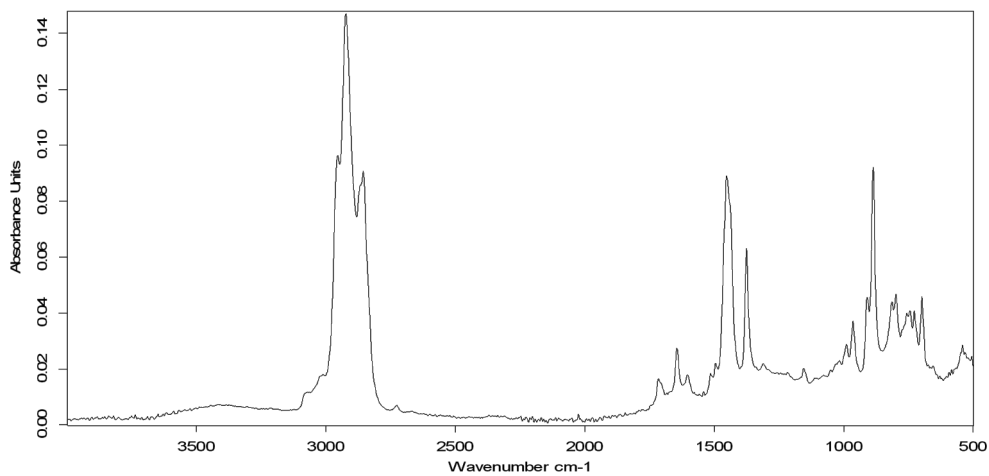


Рис. 6. ИК спектр легкой фракции

Элементный состав, %: С 86–89, Н 0.4–0.9, S 1.8–2.5. Сорбционная поверхность оценивается по предварительным данным (сорбция красителей) на уровне $\sim 15 \text{ м}^2/\text{г}$.

Результаты экспериментов представлены в табл. 3. В качестве транспортирующего газа использовался азот.

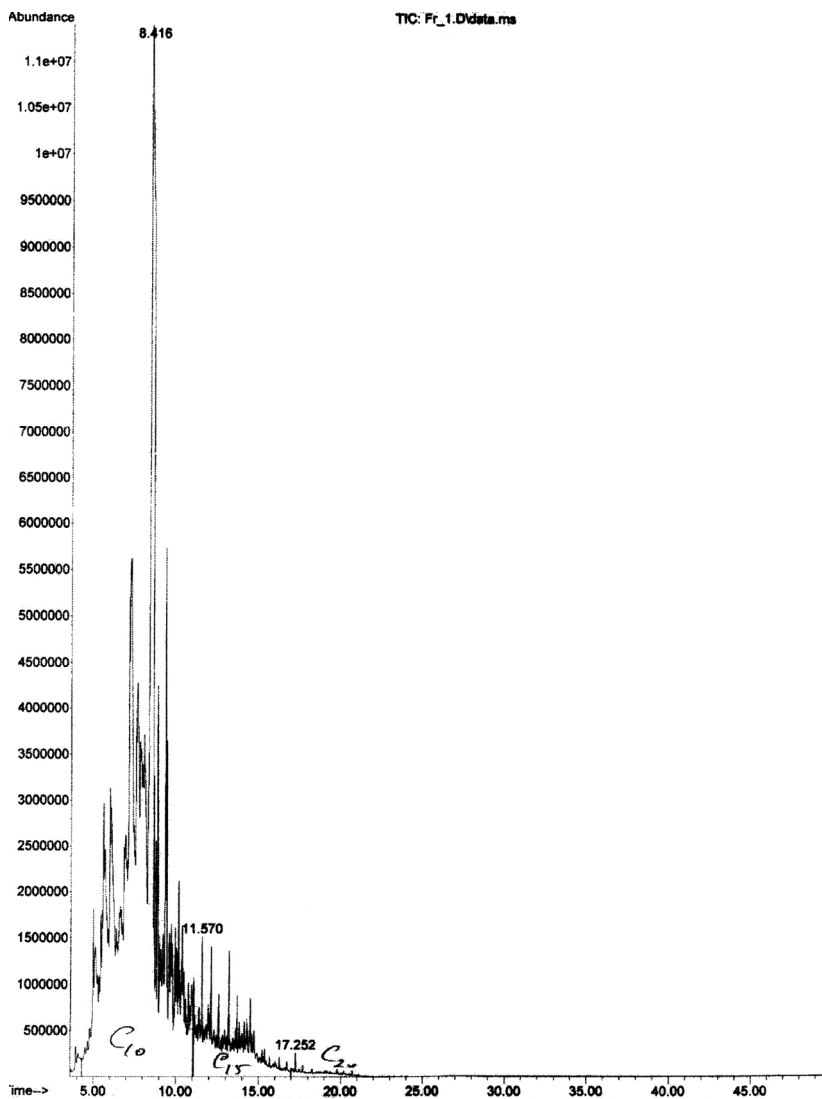


Рис. 7. Хромато-масс-спектр легкой фракции

Таблица 3. Сводная таблица результатов экспериментов по пиролизу резины на шнековом термолизном реакторе*

| Переработано материала, кг | Расход материала, кг/ч | Расход азота, 10 ⁻³ кг/с | Вода на охлаждение, кг | Твердый углерод, кг, % | Конденсатор № 1, кг | Конденсатор № 2 (масло; вода), кг | Выход с газом, кг, % |
|----------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------------|----------------------|
| 2.75 | 4.2 | 2 | 1.2 | 0.962 (35.0) | 0.18 | 0.246 | 2.562 (64.5) |
| 1.290 | 2.580 | 1 | 1.264 | 0.468 (36.3) | 1.015 | 0.563 | 0.508 (19.9) |
| 2.067 | 3.543 | 1.36 | 2.519 | 0.748 (36.2) | 2.047 | 1.015 | 0.776 (16.9) |
| 1.997 | 3.994 | 1.36 | 0.955 | 0.697 (34.9) | 1.018 | 0.694 | 0.543 (18.4) |
| 1.718 | 5.154 | 1.36 | 0.596 | 0.680 (39.5) | 1.137 | 0.286 | 0.211 (9.1) |
| 2.126 | 4.252 | 1 | 1.769 | 0.787 (37) | 1.799 | 0.716 | 0.593 (15.2) |

| Переработано материала, кг | Расход материала, кг/ч | Расход азота, 10 ⁻³ кг/с | Вода на охлаждение, кг | Твердый углерод, кг, % | Конденсатор № 1, кг | Конденсатор № 2 (масло; вода), кг | Выход с газом, кг, % |
|----------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------------|----------------------|
| 3.152 | 6.302 | 1.4 | 1.960 | 1.135 (36) | 2.555 | 0.764 | 0.668 (13) |
| 2.114 | 6.342 | 1.4 | 1.219 | 0.842 (39.8) | 1.692 | 0.381 | 0.418 (12.5) |
| 1.108 | 2.216 | 0 | 0.152 | 0.484 (43.7) | 0.135 | 0 | 0.641 (50.9) |
| 3.850 | 7.7 | 1 | 1.091 | 2.403 (62.4) | 1.275 | 0.781 | 0.482 (10) |

*Температура процесса 500 °С.

Выводы. Показана эффективность переработки резиновых отходов в шнековом реакторе. Такой технологический процесс термической деструкции позволяет наряду с переработкой изношенных шин утилизировать многочисленные отходы пластмасс и полимеров, в том числе содержащих хлор, серу, металлы и их соединения.

Самоочевидным представляется фракционирование жидкого конденсата с выделением продуктов, имеющих неизмеримо более высокую стоимость, чем топливный мазут. Возможно также, что более целесообразно высококипящую часть направлять на переработку в стандартные крекинговые установки нефтехимического комплекса. Предлагаемая схема и предполагает двухступенчатое разделение жидкой фракции.

Также кроме известного вторичного использования пироуглерода как компонента топлива нам представляется более целесообразной регенерация технической сажи, поскольку возможно увеличение поверхности после удаления смолообразных примесей с получением рассыпчатого дисперсного продукта.

Литература

- [1] Бобович Б. Б., Девяткин В. В. Переработка отходов производства и потребления: Справ. изд. М.: Интермет Инжиниринг, 2000. 496 с.
- [2] Энергия биомассы. Проект ПРООН ВУЕ-03-G31. – Режим доступа: <http://energoeffekt.gov.by/bioenergy/htdocs/index.htm>. – Дата доступа: 09.09.2013.
- [3] Особенности переработки изношенных шин в мире и в России. – Режим доступа: http://www.cleandex.ru/opinion/2010/06/17/ETL_recycling_in_the_world. – Дата доступа: 09.09.2013.
- [4] Виды продукции переработки изношенных шин. – Режим доступа: http://www.cleandex.ru/articles/2010/03/19/tires_recycling_products. – Дата доступа 09.09.2013.
- [5] Альтернативное топливо. Переработка отходов сельского хозяйства. – Режим доступа: <http://www.ipa-don.ru/offers/projects/altt/>. – Дата доступа: 09.09.2013.
- [6] Переработка соломы в топливные брикеты. – Режим доступа: <http://www.brikk.info/articles/46-kak.html>. – Дата доступа: 09.09.2013.
- [7] Деньги из соломы. – Режим доступа: <http://bioresurs.com/soloma/>. – Дата доступа: 09.09.2013.
- [8] Топливо из соломы: прошлое или будущее? – Режим доступа: <http://soloma.zhuk.tv/news-view-135.html>. – Дата доступа: 09.09.2013.
- [9] Ложечник А. В., Никончук А. Н., Макатун В. Н., Василевич А. Б. // Промышленная экология: Тез. докл. науч.-техн. конф. Минск: БНТУ, 2012. С. 40.
- [10] Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практ. рук-во. М.: Мир, 1965. 127 с.

ТОПЛИВО И СЫРЬЕ ИЗ ИЗНОШЕННЫХ ШИН

Г. И. Журавский¹⁾, А. С. Градов²⁾, Е. С. Сусеков²⁾, О. Г. Мартинов¹⁾,
Н. С. Шаранда¹⁾

¹⁾Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
Беларусь, 220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 15,
e-mail: tog@itmo.by

²⁾Закрытое акционерное общество «НПО Инноватех»,
Россия, г. Санкт-Петербург, В. О., Набережная р. Смоленки, 5-7

Реферат: предложен процесс энергохимической переработки композитных смесей жидких и твердых продуктов парового термоллиза изношенных шин в аналоги жидких и газообразных топлив и углерод.

Ключевые слова: энергохимическая переработка, изношенные шины, топливо, технический углерод.

В настоящее время в мире интенсивно проводятся работы, направленные на создание технологии и оборудования для термохимической конверсии резинотехнических отходов с целью получения сырьевых и топливных ресурсов (сырья для производства технического углерода, пластификаторов, битумов, моторных топлив).

Анализируя сложившуюся ситуацию и рассматривая тенденции развития технологий утилизации резинотехнических отходов, можно сделать вывод о том, что наиболее широко применяются термические методы, при которых происходит полное разрушение каучукового вещества (сжигание отходов в специальных энергетических установках, пиролиз, газификация).

Резина имеет теплотворную способность около 36 МДж/кг, что превосходит уголь и несколько уступает нефти. Сжигание отходов используется во многих странах, несмотря на то что это экономически и экологически наименее выгодный процесс. Известны промышленные установки для сжигания изношенных шин, работающие в США, Германии, Великобритании, Швейцарии и др.

Определенное развитие получили и технологии сжигания использованных автомобильных шин в цементных печах. Однако, как показал опыт Японии, применение сжигания шин в цементной промышленности позволяет экономить лишь 1–2% топлива и загрязняет окружающую среду продуктами сгорания. Кроме того, установлено, что для сжигания в цементных печах непригодны грузовые и автобусные шины из-за большого содержания в них стали и затекания воздуха в печь во время загрузки отходов, в результате чего горение становится прерывистым и нарушается баланс между температурой в печи и температурой воздушного потока.

В последние годы использование технологий сжигания изношенных шин сворачивается по ряду технических, экономических и особенно экологических проблем. Также сжигание шин энергетически неперспективно, так как,

например, для изготовления легкой шины требуется энергия, содержащаяся в 35 л нефти, а при ее сжигании возвращается энергия, эквивалентная лишь 8 л нефти.

По сравнению со сжиганием нефтяных топлив использование изношенных резиновых изделий в качестве топлива характеризуется более высоким уровнем загрязнения окружающей среды газами от горения. Особенно затрудняет очистку газов высокое содержание серы в резине (до 2%). Нелетучая зола в продуктах сгорания шин, состоящая из соединений титана, окислов кремния, цинка, отрицательно влияет на коэффициент полезного действия паровых котлов, так как, осаждаясь, загрязняет трубки теплообменников.

На протяжении ряда последних лет в Институте тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси разрабатывается технология термической переработки широкого спектра твердых органических отходов. Найдены новые технические решения, позволяющие «нейтрализовать» агрессивную среду в реакторе путем подачи водяного пара на стадии термической деструкции отходов и тем самым предотвратить протекание вторичных реакций между продуктами разложения, приводящих к образованию токсичных соединений [1, 2].

В результате проведения комплекса исследований обоснована концепция «парового термолиза», т. е. использования водяного пара в качестве эффективного теплоносителя и инертной среды с целью получения ценных конечных продуктов. Данные продукты могут быть сертифицированы как топлива и добавки к ним, а также сырьевые материалы и компоненты для получения технического углерода и других видов продукции (активированные угли, битумы, мастики, пигменты для производства красителей, наполнители для полимерных материалов и др.).

Институтом разработано термолизное оборудование как стационарного, так и мобильного исполнения.

В рамках Государственной программы освоения в производстве новых и высоких технологий (Республика Беларусь) институтом выполнены работы по созданию конструкторско-технологической документации на мобильную установку УТРО-500, позволяющую перерабатывать изношенные шины с получением композитного жидкого топлива (КЖТ) – смесь жидкого углеводородного и твердого углеродного продуктов термолиза отходов.

По теплоте сгорания, содержанию серы, влаги, вязкости и температуре вспышки данное топливо соответствует (близко) мазутам М40 и М100, а сравнение его теплотворной способности с аналогичным показателем природного газа показывает, что 1000 кг КЖТ эквивалентно 1146 м³ природного газа.

Экологические показатели установки УТРО-500 соответствуют нормативным требованиям Республики Беларусь, Российской Федерации, Украины и Франции, где были проведены испытания технологии и оборудования с привлечением компаний, проводящих экспертизу в области охраны окружающей среды.

В качестве оборудования стационарного исполнения, созданного в институте и поставленного заказчику под «ключ», можно отметить действующую промышленную установку шнекового типа (рис. 1), смонтированную на одном из предприятий Тайваня для переработки измельченных шин. Производительность оборудования около 1 т/ч по перерабатываемому материалу. Основным продуктом переработки является технический углерод, используемый в качестве наполнителя при производстве различных полимерных изделий.

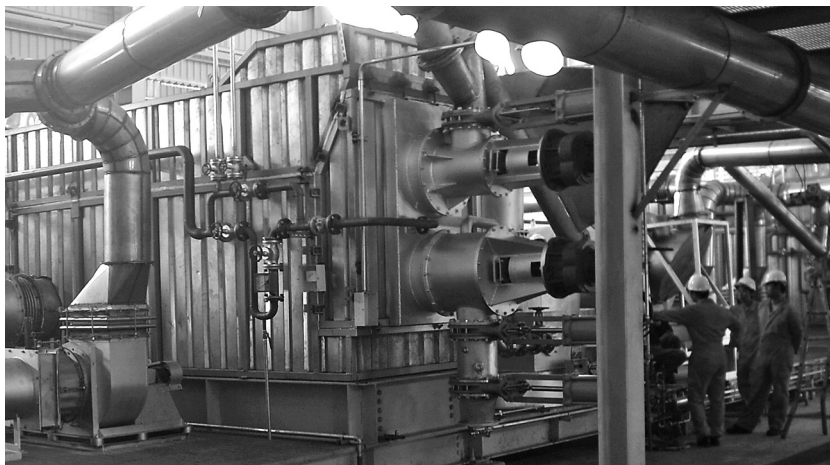


Рис. 1. Стационарная термолизная установка шнекового типа

Одним из путей практического применения получаемого при термолизе резинотехнических отходов твердого углеродного продукта является использование его в качестве адсорбционных материалов при очистке различных сред. Так, например, институтом разработаны, утверждены и зарегистрированы в Государственном реестре Республики Беларусь технические условия ТУ ВУ 100029077.29–2008 «Уголь активный осветляющий порошкообразный», подтверждающие возможность использования данного продукта в качестве адсорбента при очистке сточных вод промышленных предприятий.

В рамках реализации контракта с Научно-технологическим центром имени Короля Абдулазиза (Королевство Саудовская Аравия) создана и поставлена в 2011 г. установка для переработки резиновых и пластмассовых отходов (рис. 2). Данное оборудование может использоваться также для переработки нефтяных отходов.

Для оценки возможности применения жидких продуктов термолиза резиновых отходов в качестве сырья для получения высокосортного технического углерода выполнен анализ жидкой фракции термолиза изношенных шин и на основании данного анализа произведена оценка качества данной фракции.

Установлено, что в состав исходной жидкой фракции термолиза резинотехнических отходов входят масла (74.31%), смолы (8.8%), асфальтены 1.8%, парафин 2.31%, а коксумость исходной составляет 0.7%. На основании это-

го можно сделать вывод, что по компонентному составу (низкое содержание смол и парафина), коксумости, содержанию серы (0.75% при допустимых 2.5%) и содержанию воды (0.12% при допустимых 1–1.5%) исходная жидкая фракция может рассматриваться как потенциальное сырье для получения технического углерода. Для получения из жидкой фракции качественного сырья, которое может быть использовано при производстве технического углерода, необходимо произвести разделение исходной фракции на составляющие.

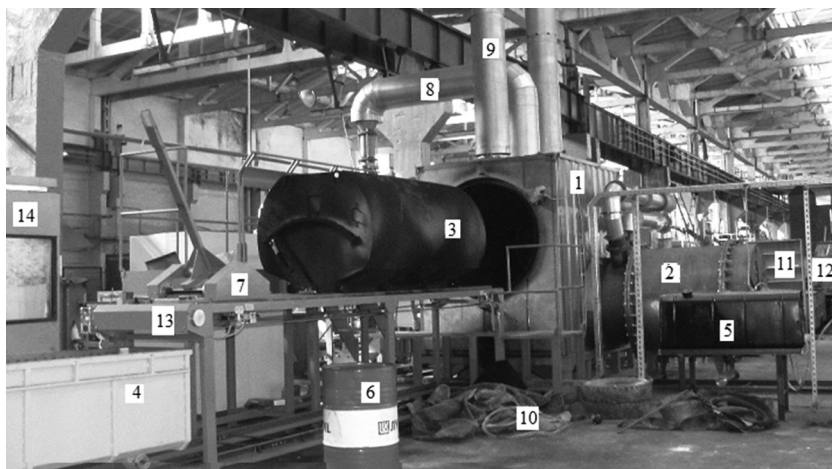


Рис. 2. Оборудование для переработки органических отходов: 1 – камера термоллиза; 2 – топка; 3 – контейнер для подачи отходов в камеру термоллиза; 4 – контейнер для твердых продуктов термоллиза; 5 – емкость для топлива; 6 – емкость для жидких продуктов термоллиза; 7 – устройство подачи контейнера в камеру термоллиза; 8 – трубопровод вывода продуктов термоллиза в систему конденсации; 9 – дымовая труба; 10 – отходы; 11 – калориферы (система охлаждения); 12 – парогенератор; 13 – эстакада; 14 – пульт управления

Рассмотрен вариант разделения исходной жидкой фракции на две составляющие: легкую фракцию с температурой кипения до 200 °С и тяжелую фракцию с температурой кипения в интервале 200–400 °С.

Количество легкой фракции, которая представляет собой аналог бензина, достигает величины 12.78%. Данная фракция в первую очередь может использоваться для получения моторных топлив.

Схема технологического процесса получения технического углерода из продуктов термоллиза изношенных шин приведена на рис. 3.

Изношенные шины поступают со склада на борторезный станок (на схеме не показан), на котором вырезают бортовые кольца. После этого шину с вырезанным бортом подают в измельчитель 1 и нарезают куски, которые загружают в бункер 2.

Из бункера 2 скребковым транспортером 3, величина подачи которого регулируется электронным (частотным) инвертером скорости, куски непрерывно подают в бункерный клапан загрузки 4.

С помощью бункерного клапана загрузки 4 куски шин поступают в шнековый реактор 5, который представляет собой шнек, установленный в рубашке и приводимый во вращение с регулируемой скоростью электродвигателем. Через рубашку шнека прокачивают с помощью дымососа 14 и выбрасывают в дымовую трубу 20 продукты сгорания топлива, которые получают в результате сжигания топлива в специальной топке 6.

При вращении шнека куски шин перемещаются от входа в реактор к его выходу. Общее время их перемещения для полного термического разложения с образованием газообразных продуктов и твердых продуктов (углеродистого остатка с металлическим кордом) составляет 30–35 мин.

При перемещении по шнеку отходы нагреваются до температуры 400–450 °С (на выходе), в результате чего происходит их термическое разложение (образуются горячие газы и твердый углеродистый остаток с металлическим кордом).

Твердый остаток термолиза шин, называемый углеродным остатком, извлекается путем его выпадения в бункерный клапан выгрузки 4 за счет собственного веса на выходе из реактора.

Газообразные углеводородные фракции разложения шин выводятся из реактора и направляются в конденсатор жидкого топлива 7.

Реактор снабжен шнековым конвейером 8 с наружной охлаждающей рубашкой, позволяющей снизить температуру углеродного остатка на выходе из реактора до 50 °С. Для охлаждения конвейера используется вода из системы охлаждения (калорифер 23 с вентилятором 22), циркулирующая во внешней рубашке в противоположном направлении. После охлаждения углеродный остаток направляется на участок переработки, который включает валковую мельницу 9 для разминания кусков остатка и освобождения металлического корда. После валковой мельницы 9 размятый углеродный остаток и куски металлического корда (проволока размером до 30 мм и диаметром до 1 мм) поступают в магнитный сепаратор 10 (стандартное оборудование), в котором проволоку отделяют от углерода и направляют в накопитель 11, а углерод подают в свой накопитель 12, из которого с заданным расходом углерод подают в быстроходную мельницу 13 (может быть стандартной) и измельчают до размеров частиц не более 30 мкм. Измельченный углерод пневмотранспортом (или другим способом) из мельницы 13 подают в бункер пыли 24.

Газообразные продукты разложения конденсируют в кожухотрубном конденсаторе 7 за счет теплообмена с охлаждающей водой, подаваемой от системы охлаждения (калориферы 23 и вентилятор 22). Из конденсатора 7 жидкая фракция (конденсат) вытекает в отделитель воды 41, где отделяют воду и подают ее на фильтры очистки. Неконденсирующиеся в конденсаторе 7 газы с помощью вентилятора 21 подают в специальную топку 6 и сжигают.

Из отделителя 41 жидкую фракцию подают в выпарной аппарат 17, в котором нагревают данную фракцию до температуры 90–95 °С, в результате чего из жидкой фракции испаряются легкие углеводороды, которые из

выпарного аппарата 17 подают в конденсатор 15 и охлаждают в результате прокачки холодной воды от системы охлаждения (калориферы 23 и вентилятор 22) через рубашку конденсатора 15. В результате охлаждения пары легкой фракции конденсируются и образуется жидкое топливо, которое используется для сжигания в специальной топке 6, вместо дизельного топлива, или легкую фракцию сливают в накопитель 16 (в случае использования только природного газа).

Тяжелую фракцию (температура кипения 180–400 °С) подают в холодильник 18, охлаждают в результате прокачки воды от системы охлаждения (калорифер 23 и вентилятор 22) и сливают в емкость 19. Из емкости 19 с помощью насоса 42 данную фракцию подают в форсунку 30 и распыляют до размеров капель не более 30 мкм. От системы газоснабжения (газовый баллон 28 с редуктором для установки расхода и снижения давления 29, или от магистрали природного газа) в горелки 31 подают газ и сжигают его для создания высокотемпературной газовой среды, в которую распыляют жидкую фракцию с помощью форсунки 30. Одновременно из бункера пыли 24 с помощью шнека 25, приводимого во вращение двигателем 26, в смеситель 39 подают углеродную пыль. От компрессора 27 в смеситель подают воздух с расходом не более 60 м³/ч при давлении до 6 атм. В смесителе образуется аэрозоль (смесь частиц пыли и воздуха), которую подают в специальный канал форсунки 30 и через него в камеру горения 32. В камере горения 32 образуется смесь частиц углерода, капель жидкой фракции и продуктов сгорания, которая из камеры горения с высокой скоростью (до 100 м/с) поступает в камеру реакции 33, где и происходит образование технического углерода. В конце камеры реакции установлены водяные форсунки, через которые из емкости с водой 34 распыляют воду. В результате происходит резкое охлаждение газоуглеродной смеси до температуры не выше 700 °С, что контролируют по показаниям датчика температуры 40. Затем охлажденная смесь поступает в циклон 43 (температура до 400 °С), где выпадают крупные частицы углерода, а сама смесь поступает в трубный охладитель (на схеме не показан) и охлаждается до температуры не выше 200 °С. После охлаждения смесь поступает в рукавный фильтр, где окончательно отделяют технический углерод от газа. Газ из фильтра с помощью вентилятора 21 подают на сжигание в специальную топку 6.

Выделенный технический углерод подают на линию обработки 36 (микроизмельчитель, магнитный сепаратор, отвеиватель, гранулятор, сушилка) и обрабатывают его. После обработки на линии 36 готовый углерод (гранулы углерода) с помощью транспортера 37 подают на упаковку 38.

В процессе разработки технологии парового термоллиза на ряд новых технических решений выданы охранные документы: патенты на изобретения Республики Беларусь: № 862, 1012 и 5430; патенты Российской Федерации: № 2247025, 2245247; патент Казахстана № 4974; патенты США № 5771821 и 5780518.

В 2009 г. институтом продана лицензия на право использования ноу-хау (информация о технологии переработки изношенных шин методом парового термоллиза и о конструкции оборудования, реализующего данную технологию) одной крупной компании по переработке резинотехнических отходов (Франция).

За разработку технологии и оборудования для переработки органических отходов институт награжден золотой медалью VI Московского международного салона инноваций и инвестиций (г. Москва, 7–10 февраля 2006 г.).

Данная технология была номинирована на соискание премии «Blue Sky» (проводится ЮНИДО (United Nations Industrial Development Organization) и Международным центром содействия технологиям в целях устойчивого развития) и отобрана в состав лучших проектов, характеризующихся как по новизне, так и по осуществимости предлагаемых технических решений.

Литература

[1] Zhurauski H., Zhdanok V., Pavlukevich N., Babenko V. Rubber: Types, Properties and Uses. New York: Nova Science Publishers, 2011. 670 p.

[2] Аристархов Д. В., Журавский Г. И. Технологии и оборудование для переработки резинотехнических отходов. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2012. 124 с.

АНАЭРОБНОЕ СБРАЖИВАНИЕ БИОМАССЫ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАНОБРАЗУЮЩИХ БАКТЕРИЙ И КАТАЛИЗАТОРОВ

В. С. Емельянова¹⁾, Ж. К. Мылтыкбаева¹⁾, Ж. К. Каирбеков¹⁾,
Н. Н. Гаврилова²⁾, И. А. Ратникова²⁾, Е. Ж. Айбасов³⁾, Т. В. Шакиева¹⁾,
Б. Б. Байжомартов¹⁾

¹⁾ Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов,
Казахстан, 050012, г. Алматы, ул. Толе би, 96А,
e-mail: niinhtm@mail.ru

²⁾ Институт микробиологии и вирусологии Комитета науки МОН РК,
Казахстан, 050000, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 103

³⁾ ТОО «Chemical Solution»,
Казахстан, 050059, г. Алматы, ул. Жамакаева, 126

Реферат: представлены результаты по выделению метанобразующих бактерий из навоза лошадей, кур и овец и по анаэробному метановому сбраживанию коровьего навоза в присутствии комплексов железа, иммобилизованных на природный полимер – гуминовые кислоты. Показано, что лучшее газообразование происходит при использовании в составе питательной среды ацетата натрия.

Ключевые слова: анаэробное сбраживание, биомасса, метан, бактерии, катализатор, гумат.

На начальной стадии биodeградации твердых отходов доминируют аэробные процессы, в ходе которых под воздействием микроорганизмов (грибов, бактерий, актиномицетов) и также беспозвоночных (клещей, нематод и др.) окисляются наиболее деградируемые компоненты. Затем деструкции подвергаются трудно и медленно окисляемые субстраты – лигнин, лигноцеллюлозы, меланины, танины. В течение аэробной стадии температура среды может повышаться до 80 °С, что вызывает инактивацию и гибель патогенной микрофлоры, вирусов, личинок насекомых. Температура может служить показателем состояния свалки. Увеличение температуры повышает скорость протекания процессов деструкции органических веществ, но при этом снижается растворимость кислорода, что является лимитирующим фактором. Исчерпание молекулярного кислорода приводит к снижению тепловыделения и накоплению углекислоты. Это, в свою очередь, стимулирует развитие в микробной ассоциации сначала факультативных, а затем облигатных анаэробов. При анаэробной минерализации в отличие от аэробного процесса участвуют разнообразные, взаимодействующие между собой микроорганизмы. При этом виды, способные использовать более окисленные акцепторы электронов, получают термодинамические и кинетические преимущества. Происходит последовательно процесс гидролиза природных полимеров типа полисахаридов, липидов, белков; образованные при

этом мономеры далее расщепляются с образованием водорода, диоксида углерода, а также спиртов и органических кислот. Далее при участии метаногенов происходит процесс образования метана.

Метановое брожение включает две фазы: кислотную и щелочную (газификации). Обе фазы осуществляются параллельно и одновременно в одном объеме.

Продукты деструкции органики, получаемые в первой фазе, являются субстратом для микроорганизмов второй фазы. Состав промежуточных продуктов, образующихся при анаэробном сбраживании, зависит от состава биомассы. На рис. 1 приводится схема разложения основных органических субстратов: жиров, белков и углеводов. Наиболее сложен ход многоступенчатой деструкции белков. Жиры окисляются до менее устойчивого состояния жирных кислот.

В конце первой фазы образуются газифицирующиеся примеси: водород и ацетаты. Образование жирных кислот приводит к понижению рН воды; однако иловая жидкость обладает буферными свойствами, что ограничивает снижение рН. Впрочем, в некоторых случаях возникает необходимость подщелачивания воды Na_2CO_3 .

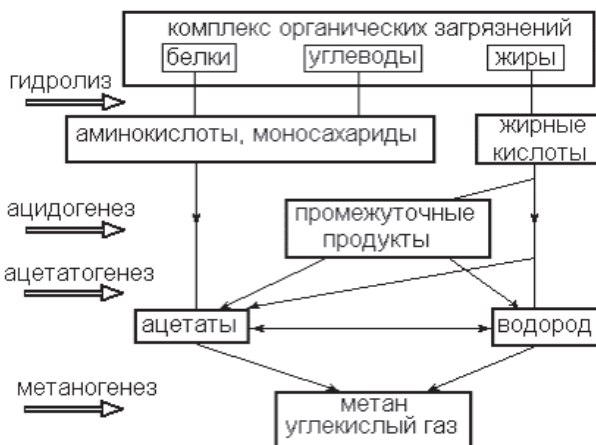


Рис. 1. Схема анаэробного разложения органики

Весь ход сбраживания лимитируется возможностями и состоянием популяции метанобразующих бактерий, чрезвычайно чувствительных к температурным условиям и имеющих малую скорость роста.

Большое влияние на активность бактерий оказывают рН, температура и исходное количество субстрата. В начале процесса, когда количество субстрата превышает количество микроорганизмов, их накопление в ходе ферментации определяет скорость метанобразования. В конце опыта скорость падает из-за истощения сырья, на основании чего можно заключить, что анаэробная деструкция биомассы осуществляется через гидролиз, за которым следуют стадии, которые могут быть рассмотрены вместе как процесс псевдопервого порядка [1].

Экспериментальная часть

Для выделения метанобразующих бактерий использовали навоз от лошадей, кур, овец. Каждую пробу заливали 2 вариантами питательных сред. Основной состав среды (г/л): NH_4NO_3 – 1.0, K_2HPO_4 – 1.0, KH_2PO_4 – 1.0, MgSO_4 – 0.2, CaCl_2 – 0.02, FeCl_3 – 2 капли концентрированного раствора, NaCl – 10.0, источник углерода – 10.0, вода дистиллированная – до 1 л. В первый вариант среды в качестве источника углерода добавляли ацетат натрия, во второй – метанол. Пробы выдерживали в термостате в течение двух недель при температуре 37 °С.

Газы на выходе из установки анализировали с помощью газовой хроматографии. Качественный и количественный анализ состава продуктов процесса проводили газохроматографическим методом на газовом хроматографе HP5890 серии ПС с масс-селективным детектором HP5972. Условия хроматографического анализа: капиллярная колонна HP-plot A1203 «KCL» 500.53/01, длина 50 м, диаметр 0.53 мм. Газ-носитель – гелий со скоростью 64.9 мл/мин. Программированная развертка температуры производилась в интервале 40–110 °С со скоростью 2 °С/мин. Обработку результатов проводили по специальной компьютерной программе, в которой использовали библиотеку 370 индексов удерживания Ковача.

Брожение биомассы осуществляли в термостатированном реакторе, снабженном потенциометрическим устройством, состоящим из каломельного и платинового полуэлементов для измерения редокс-потенциала системы и стеклянным электродом типа ЭСК10603/7 для измерения рН в процессе опыта. Перемешивание биомассы проводили путем интенсивного механического встряхивания реактора. За скоростью реакции следили по выделению газа и сбору его в градуированный термостатированный сосуд. Методически брожение осуществляли следующим образом: пробу биоматериала измельчали на мельнице типа ИКА А10 В, добавляли определенное количество воды, катализатора, смесь дополнительно диспергировали, используя смеситель-диспергатор «Magic plant», и помещали в реактор, предварительно продутый инертным газом – аргоном для предотвращения контакта метанобразующих микроорганизмов с кислородом воздуха. После этого реактор соединяется с градуированным термостатированным сосудом, включается интенсивное встряхивание реактора и регистрируется изменение параметров: редокс-потенциала системы ($d\varphi/dt$), ($d(\text{pH})/dt$) и объема и скорости выделения газа (dV/dt).

В качестве катализатора использовали комплексы железа, закрепленные на растворимый в воде природный полимер – фульвокислоту, выделенную из бурого угля Ой-Карагайского месторождения.

Авторами статьи проведена работа по выделению метанобразующих бактерий из навоза лошадей, овец и куриного помета и разработке катализаторов мезофильного сбраживания биомассы на базе комплексов железа, закрепленных на водорастворимый гумат, выделенный из угля Ой-Карагайского месторождения.

Метанобразующие бактерии (метаногены) – морфологически разнообразная группа, объединяемая двумя общими для всех ее представителей признаками: облигатным анаэробизмом и способностью образовывать метан. Для создания таксономической структуры метанобразующих бактерий был использован филогенетический подход, основанный на сравнительном анализе нуклеотидных последовательностей 16S рРНК. В соответствии с таким подходом в IX издании Определителя бактерий Берги группа разделена на три порядка (*Methanobacteriales*, *Methanococcales*, *Methanomicrobiales*), коэффициент сходства (S_{AB}) для которых составляет 0.2–0.28. Далее порядки разделены на 6 семейств ($S_{AB} = 0.34–0.36$) и 13 родов ($S_{AB} = 0.46–0.51$). Число видов достигает более 40. S_{AB} для них колеблется в пределах 0.55–0.65. О гетерогенности группы можно судить и по нуклеотидному составу ДНК ее представителей (молярное содержание гетероциклических оснований – от 27 до 61%).

В состав группы входят бактерии с разной морфологией: прямые или изогнутые палочки разной длины; клетки неправильной формы, близкие к коккам; извитые формы. У некоторых видов наблюдается тенденция формировать нити или пакеты. Клетки неподвижные или передвигающиеся с помощью перитрихально или полярно расположенных жгутиков. У представителей рода *Methanosarcina* в клетках найдены газовые вакуоли. Для некоторых метаногенов характерна развитая система внутриклеточных элементарных мембран, являющихся результатом разрастания и впячивания в цитоплазму (ЦПМ) и сохраняющих с ней связь. У этой группы археобактерий обнаружены клеточные стенки трех типов: состоящие из псевдомуреина, построенные из белковых глобул и гетерополисахаридной природы. Недавно описан микоплазмоподобный метаноген, выделенный в род *Methanoplasma*, не имеющий клеточной стенки и фильтрующийся через мембранные фильтры с диаметром пор 0.45 мкм.

20–30% мембранных липидов метаногенов представлены нейтральными и 70–80% – полярными липидами. Последние – это в основном два типа простых эфиров глицерина и терпеноидных спиртов (C_{20} -фитаниловый и C_{40} -бифитаниловый), на основе которых образуются полярные фосфо- и гликолипиды. В зависимости от вида клеточные мембраны могут содержать оба типа эфиров или только один. Основными нейтральными липидами являются C_{20} -, C_{25} - и C_{30} -ациклические изопреноидные углеводороды, насыщенные или содержащие двойные связи. Запасных продуктов в виде поли- β -оксимасляной кислоты или гликогена в клетках не обнаружено.

Метанобразующие бактерии – строгие анаэробы. Первые исследования чистых культур, выделенных из рубца жвачных животных, показали, что рост их возможен при начальном окислительно-восстановительном потенциале среды ниже – 300 мВ.

Наблюдения за процессом ферментации показали, что лучшее газообразование происходило в образце с лошадиным навозом при использовании в составе питательной среды ацетата. Через 2 недели брожения из 5–6-го и 7-го разведений лошадиного навоза, культивированного на средах как с ацетатом,

так и метанолом, сделаны высевы в чашки Петри на плотные питательные среды указанного выше состава с ацетатом или метанолом (ППС-1), в зависимости от того, какой источник углерода был использован для ферментации навоза (рис. 2). Использовали также плотную питательную среду, содержащую дополнительно питательный бульон, а в качестве источника углерода – 1% глюкозы (ППС-2). Чашки после посева выдерживали в анаэроостате при температуре 37 °С в течение двух недель, затем было сделано описание выросших колоний.

В образце, ферментированном в среде с метанолом, при высеве на ППС-1 из 5-го разведения выявлены 2 типа колоний:

1) колонии от 0.5 до 5 мм в диаметре, полупрозрачные, круглые, выпуклые, края ровные, кремоватого цвета;

2) колонии 5–6 мм в диаметре, беловатые с кремовым оттенком в центре, края ровные.

При высеве из 7-го разведения колонии были однотипными от точечных до 2 мм в диаметре, прозрачные, выпуклые, края ровные.

При высеве того же образца на плотную питательную среду с питательным бульоном и глюкозой выявлено 4 типа колоний.

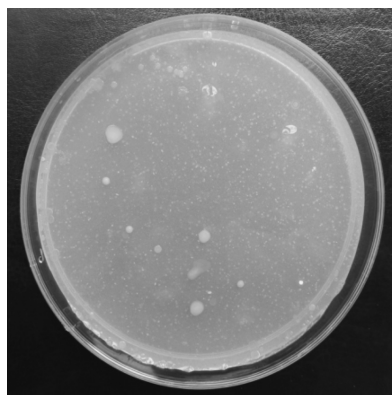
1. Круглые, беловатые, блестящие, плоские, центр слегка приподнят в виде кратера, диаметр 3–7 мм.

2. Крупные, круглые, края ровные, кремоватые, слизистые, диаметр 6–8 мм.

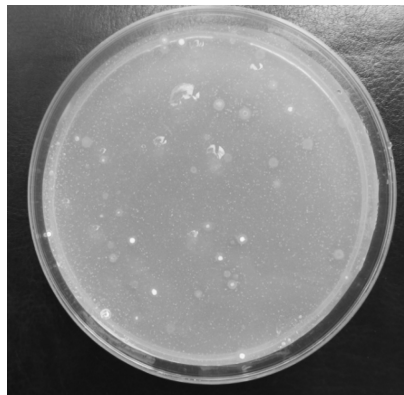
3. Круглые, выпуклые, края ровные, оранжевые, блестящие, диаметр 1–2 мм.

4. Круглые, выпуклые, края ровные, желтые, блестящие, диаметр 2–3 мм.

В образце, ферментированном на среде с ацетатом, при высеве на ППС-1 из 5-го и 7-го разведений выявлен один тип колоний: прозрачные, круглые, точечные.



a



б

Рис. 2. Рост метанобразующих бактерий на твердой питательной среде: *a* – вариант 32ме – колонии микроорганизмов бело-серого цвета, плоские, не прозрачные, до 5 мм в диаметре; *б* – вариант 35ме – колонии микроорганизмов желтого цвета, круглые выпуклые, блестящие, до 3 мм в диаметре, вариант 30а – колонии микроорганизмов розоватого цвета, выпуклые, блестящие, слизистые, до 3 мм в диаметре

Произведен отсев единичных колоний в пробирки с жидкой питательной средой того же состава, на которой они выросли. Всего отсеяно 37 изолятов.

С 1-го по 10-й изоляты выделены из образца, ферментированного на среде с ацетатом, при высеве на ППС-2 из 7-го разведения.

С 11-го по 15-й изоляты выделены из того же образца, посеянного на среду ППС-1.

С 16-го по 28-й изоляты выделены из образца, ферментированного на среде с метанолом, при высеве на ППС-1 из 5-го и 7-го разведений.

С 29-го по 37-й изоляты выделены из образца, ферментированного на среде с метанолом, при высеве на ППС-2 из 7-го разведения.

По интенсивности газообразования отобраны 10 изолятов, среди которых лучшими были № 30, 31, 32 и 35 на органической среде, а изолят № 35 – и на синтетической среде.

Изоляты № 30, 32 и 35 пересеяны в жидкую питательную среду указанного выше состава с добавлением 10 г/л питательного бульона, а в качестве источника углерода 10 г/л ацетата или метанола. Культивирование проводили в замкнутых сосудах при температуре 37 °С в течение 7 сут.

Наибольшее газообразование на 4-е сутки установлено у изолятов № 32 и 35. На 5-е сутки газообразование происходило у трех изолятов – № 30, 32 и 35. Причем изолят № 30 обладал меньшей газообразующей способностью по сравнению с остальными. Такая же картина наблюдалась на 6-е и 7-е сутки.

На 7-е сутки образцы переданы на хроматографический анализ на наличие в газовой среде метана (табл. 1).

По результатам исследований большее образование метана происходило культурой № 35 при росте ее на ацетате. Культура выделена из лошадиного навоза после ферментации его в синтетической среде с метанолом и последующего посева на плотную питательную среду с питательным бульоном и глюкозой. Образует колонии желтого цвета, круглые, выпуклые, блестящие, края ровные, диаметром 2–3 мм.

Порядок 1 (*Methanobacteriales*):

Род: *Methanobacterium*, *Methanobrevibacter*, *Methanosphaera*, *Methanothermus*.

Порядок 2 (*Methanomicrobiales*):

Род: *Methanococcus*, *Methanocorpusculum*, *Methanoculleus*, *Methanogenium*, *Methanomicrobium*, *Methanospirillum*, *Methanoplanus*.

Порядок 3 (*Methanococcales*):

Род: *Methanococcoides*, *Methanosarcina*, *Methanotherix*, *Methanohalobium*, *Methanohalophilus*.

По морфологическим и физиолого-биохимическим признакам культура отнесена к порядку 3 – *Methanococcales*, роду *Methanosarcina*.

Штамм *Methanosarcina* sp. – 35 представляет собой кокки неправильной формы, образующие псевдосарцины, строгий анаэроб. Окраска по Граму отрицательная. В качестве субстрата использует ацетат и метанол. Более активное образование метана происходит на ацетате. В биотине не нуждается. Дрожжевой экстракт и пептон рост не стимулируют. Оптимальная концен-

трация NaCl составляет менее 0.6 М. Оптимальная температура роста находится в области 30–40 °С, т. е. является мезофиллом. Оптимальное значение рН для роста – 6.5–7.5.

Таким образом, из лошадиного навоза выделена культура метанобразующих бактерий с более высокой продуктивностью при росте на ацетате. По морфологическим и физиолого-биохимическим признакам культура отнесена к порядку 3 – *Methanococcales*, роду *Methanosarcina*.

Таблица 1. Результаты анализа биогаза на содержание CH_4 , CO и CO_2 , мкл/мкл

| Проба | Метан, CH_4 | Моноксид углерода, CO | Диоксид углерода, CO_2 |
|-------|----------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 35a | 3.664 | – | – |
| 35ме | 0.011 | 0.006 | – |
| 32a | – | 0.214 | 7.981 |
| 32ме | 0.107 | 0.002 | 7.089 |
| 30a | 0.007 | 0.086 | 8.401 |
| 30ме | 0.283 | 0.218 | – |

В качестве источника углерода и энергии для роста метаногены используют узкий круг соединений. Наиболее универсальными источниками углерода и энергии для них является газовая смесь H_2 и CO_2 . Более 3/4 известных видов утилизируют $\text{H}_2 + \text{CO}_2$. Некоторые метаногены приспособились к облигатному использованию этих соединений. Следующими по распространенности источниками углерода и энергии служат формиат, ацетат, метанол, метиламины и моноокись углерода.

Около половины изученных видов не нуждаются в каких-либо органических соединениях. Для роста многих культур в атмосфере H_2 и CO_2 требуется внесение в среду органических веществ, стимулирующих рост или абсолютно для него необходимых. Это могут быть некоторые витамины группы В, ацетат, пируват, сукцинат, отдельные аминокислоты, дрожжевой экстракт или компоненты неизвестного состава, содержащиеся в природных средах обитания. Так, штаммы, выделенные из рубца жвачных животных, нуждаются в добавках рубцовой жидкости. Сложные органические соединения метанобразующие бактерии использовать не могут.

В качестве источника азота метаногены используют аммонийный азот или некоторые аминокислоты. Для ряда видов показана способность к азотфиксации. Источником серы могут служить сульфаты, сульфид или серосодержащие аминокислоты.

Все указанное выше дает основания полагать, что без добавления метанобразующих бактерий процесс анаэробного сбраживания биомассы происходит и ускоряется в присутствии природных катализаторов – ферментов, витаминов.

Нами установлено, что закрепленные на водорастворимые гуматы – фульвокислоты (ФК) комплексы железа являются активными катализаторами анаэробного мезофильного сбраживания биомассы в биогаз.

Основные экспериментальные результаты и условия их получения суммированы в табл. 2.

Таблица 2. Каталитическое мезофильное сбраживание биомассы*

| Условия проведения процесса | | | | | | Результаты | |
|-----------------------------|-----|------------------|---------------------|-------------|-------------------|---------------|--------------|
| t°, C | pH | Фульвокислоты, % | FeSO_4 , % | Субстрат, г | Время процесса, ч | Объем газа, л | Конверсия, % |
| 35 | 7.0 | 0 | 0 | 45 | 1008 | 12228.8 | 89.9 |
| 40 | 6.8 | 0 | 0 | 45 | 1008 | 13587.5 | 99.9 |
| 45 | 6.7 | 0 | 0 | 45 | 1008 | 12455.6 | 91.5 |
| 35 | 7.1 | 1 | 0 | 45 | 1008 | 12381.5 | 91.0 |
| 40 | 7.0 | 1 | 0 | 45 | 1008 | 13606.0 | 100.0 |
| 45 | 7.3 | 1 | 0 | 45 | 1008 | 12896.0 | 94.8 |
| 40 | – | 2 | 0 | 45 | 840 | 13596.0 | 99.9 |
| 40 | – | 4 | 0 | 45 | 720 | 13600.0 | 99.9 |
| 40 | – | 6 | 0 | 45 | 480 | 13602.0 | 99.9 |
| 40 | – | 1 | 1 | 45 | 960 | 13500.0 | 99.2 |
| 40 | – | 1 | 3 | 45 | 720 | 12998.0 | 95.5 |
| 40 | – | 1 | 5 | 45 | 600 | 13474.0 | 99.0 |
| 40 | – | 1 | 7 | 45 | 360 | 13211.0 | 97.0 |
| 40 | 7.5 | 1 | 1 | 45 | 960 | 13356.0 | 98.2 |
| 40 | 7.0 | 1 | 1 | 45 | 840 | 13600.0 | 99.9 |
| 40 | 6.5 | 1 | 1 | 45 | 600 | 13215.0 | 97.1 |
| 40 | 6.0 | 1 | 1 | 45 | 720 | 12978.0 | 95.4 |
| 40 | 5.5 | 1 | 1 | 45 | 960 | 11102.0 | 81.6 |

* Навоз коровий, режим сбраживания мезофильный, $t = 35^{\circ}\text{C}$, концентрация навоза в субстрате 13–17%, средняя концентрация – 15%.

Данные табл. 2 показывают, что время процесса и степень конверсии биомассы зависят от pH среды, температуры процесса. Оптимальными условиями являются pH 7.0 и температура 40°C . Процесс сокращается более чем в два раза при добавлении гумата калия до 6% и в три раза при добавлении сульфата железа порядка 7%.

Типичные кинетические кривые в координатах $V_{\text{CH}_3} = f(\tau)$, полученные при разных условиях: $t^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{ГВ}}$, C_{FeSO_4} , представлены на рис. 3.

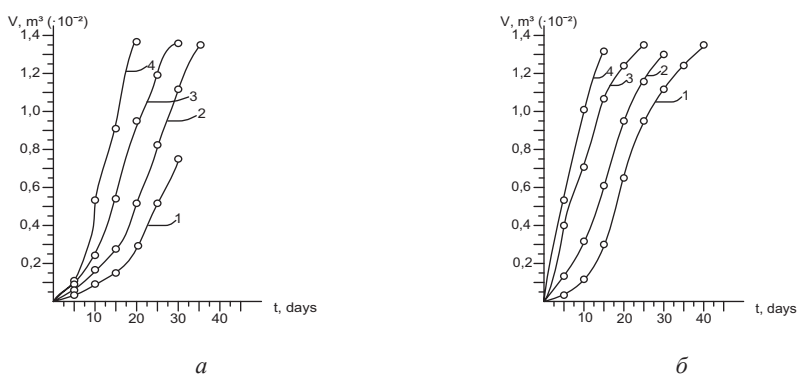


Рис. 3. Кинетические кривые выхода биогаза из навоза коров: а – в присутствии гумата: 1 – 1%; 2 – 2%; 3 – 4%; 4 – 6%; б – в присутствии 1% гумата, нанесенного на FeSO_4 : 1 – 1%; 2 – 3%; 3 – 5%; 4 – 7%

Весь ход сбраживания лимитируется возможностями и состоянием популяции метанобразующих бактерий, чрезвычайно чувствительных к температурным условиям и имеющих малую скорость роста:

$$\frac{dS}{d\tau} = k[S][E]; \quad \frac{dS}{S} = kd\tau; \quad \ln S = k\tau. \quad (1)$$

Полулогарифмические анаморфозы в координатах первого порядка представлены на рис. 4. На зависимостях $\ln S = f(\tau)$ отмечается два участка с разным наклоном, указывающих на две медленные стадии, протекающие с разными константами.

В начале процесса, когда количество субстрата превышает количество микроорганизмов, их накопление в ходе ферментации определяет скорость метанобразования. В конце опыта скорость падает из-за истощения сырья. На основании этого можно заключить, что анаэробная деструкция биомассы осуществляется через гидролиз субстрата, за которым следуют стадии, которые могут быть рассмотрены как процессы псевдопервого порядка.

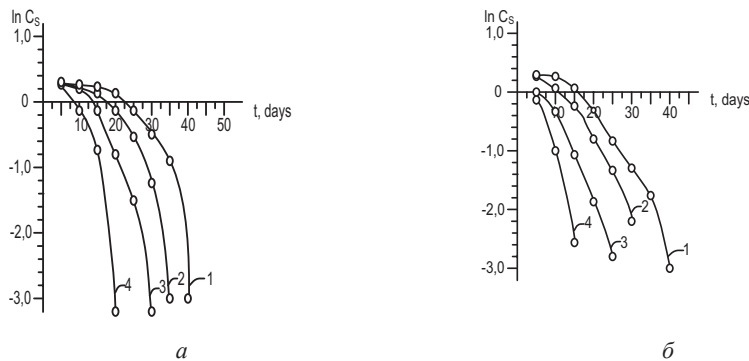


Рис. 4. Полулогарифмические анаморфозы мезофильного анаэробного сбраживания биомассы: *а* – в присутствии гумата: 1 – 1%; 2 – 2%; 3 – 4%; 4 – 6%; *б* – в присутствии 1% гумата, нанесенного на FeSO_4 : 1 – 1%; 2 – 3%; 3 – 5%; 4 – 7%

На рис. 5 продемонстрировано влияние добавок гумата и сульфата железа на константы скорости первого порядка для первой и второй стадии.

Анализ данных рис. 5 приводит к выводу, что введение в систему комплексов железа, закрепленных на гумат, приводит к повышению констант скорости как стадий накопления метанобразующих микроорганизмов, так и их активности в процессе восстановления CO_2 до метана.

Восстановление CO_2 до CH_4 требует переноса 8 электронов. Образующиеся на этом пути промежуточные продукты находятся не в свободном состоянии, а остаются связанными с переносчиками. Согласно предложенной модели, на первом этапе CO_2 связывается с переносчиком водорода, образуя карбоксипроизводное ($X_1\text{-COOH}$), которое восстанавливается до формилпроизводного ($X_1\text{-CHO}$). Второй этап метаногенеза включает пере-

нос формильной группы на другой переносчик (X_2), который проводит C_1 -группу через две последовательные восстановительные реакции, приводящие к образованию метилпроизводного (X_2-CH_3). На уровне образования метилпроизводного (X_2-CH_2) в процесс метаногенеза включается экзогенный формальдегид. Соединения, содержащие метильные группы (CH_3OH , CH_3COOH , CH_3NH_2 и другие метиламины), подключаются на уровне метилпроизводного. В этой же точке происходит разветвление анаболических и катаболических путей. Функция X_2 у метаногенов напоминает функцию тетрагидрофолата у ацетогенных зубактерий.

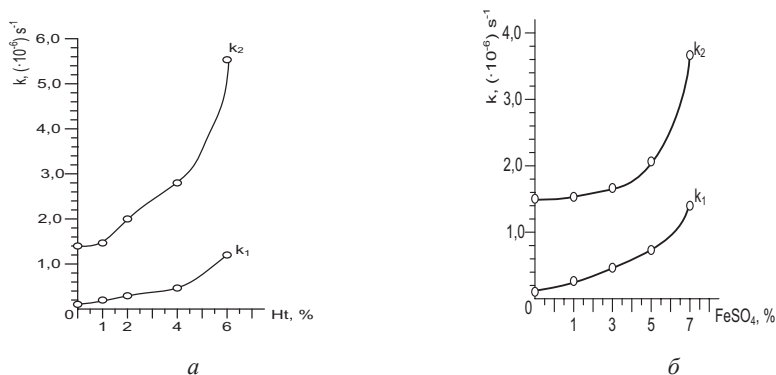


Рис. 5. Константы скорости мезофильного анаэробного сбраживания биомассы: *а* – в присутствии гумата; *б* – в присутствии $FeSO_4$

На третьем конечном этапе метаногенеза, наиболее изученном, метильные группы с переносчика поступают на кофермент М ($CoM-SH$). Образуется метил- CoM . Далее следует его восстановление, сопровождающееся распадом комплекса и выделением CH_4 . Обе реакции катализируются метилредуктазной системой, представляющей сложный мультиферментный комплекс, в состав которого помимо фермента входят кофермент М, фактор F_{430} . Для активности системы необходимы АТФ, ионы Mg^{2+} и еще не идентифицированные кофакторы.

У метаногенов обнаружено около 12 необычных кофакторов, участвующих в первичном метаболизме углерода и водорода (рис. 6).

Кофермент М – 2-меркаптоэтансульфоновая кислота:

$HO_3S-CH_2-CH_2-SH \rightarrow HO_3S-CH_2-CH_2-S-CH_3$, $CoM-SH$, метил- CoM наиболее просто устроенный из известных коферментов. Переносчик и донор метильных групп, служит субстратом для метилредуктазной системы, катализирующей восстановление метил- CoM до CH_4 .

Фактор F_{420} – производное 5-дезафлавина (рис. 6, А). В окисленном состоянии при нейтральном и щелочном значении рН имеет характерный максимум поглощения при 420 нм. Переносчик электронов с низким окислительно-восстановительным потенциалом (-380 мВ), вероятно, выполняет функцию акцептора электронов от гидрогеназы.

Фактор F_{430} – никельсодержащий тетрапиррол (рис. 6, *Б*), компонент метилредуктазной системы, участвует в восстановлении метильной группы метил-КоМ до CH_4 .

Метаноптерин (рис. 6, *В*) участвует в переносе C_1 -групп в процессе восстановления CO_2 до CH_4 на уровне метенил-, метилен- и метилпроизводных.

Метанофуран (рис. 6, *Г*) также участвует в переносе C_1 -групп в процессе восстановления CO_2 до CH_4 .

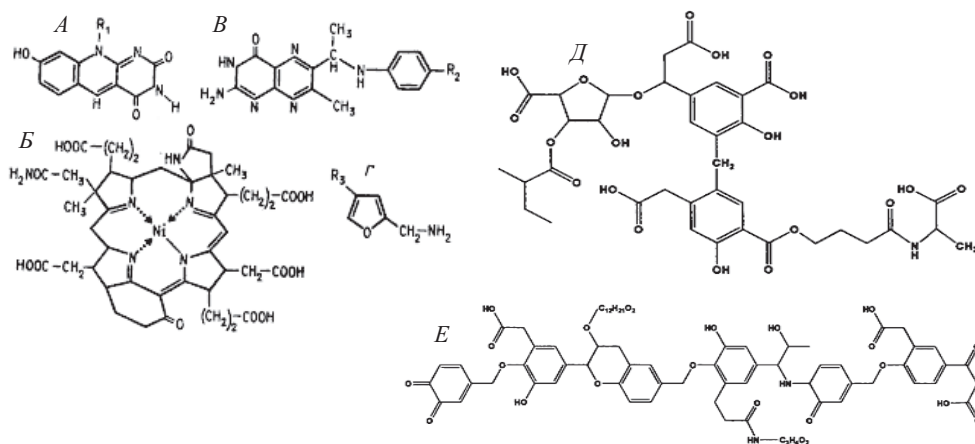


Рис. 6. Коферменты и простетические группы метанообразующих археобактерий: *A* – фактор F420; *Б* – фактор F430; *В* – метаноптерин; *Г* – метанофуран; R_{1-3} – различные боковые цепи; *Д* – структурная формула фульвокислоты; *Е* – структурная формула гуминовой кислоты

Фактор F_B необходим для функционирования метилредуктазной системы. Структура пока не установлена.

Определенная роль в процессе метаногенеза принадлежит корриноидам – производным аналогов витамина B_{12} . Их функции связаны с переносом метильных групп. Считают, что метаногены могут при определенных условиях образовывать активные B_{12} -зависимые метилтрансферазы, участвующие в синтезе метана.

Наличие в молекулах гумусовых фульвокислот (ГФК) самых разнообразных фрагментов и функциональных группировок делает их потенциальными участниками очень широкого спектра взаимодействий. Это комплексообразование с металлами [2], взаимодействия гидрофобного характера [3], образование комплексов с переносом заряда [4], редокс-активность [5–7], взаимодействие посредством водородной связи и сил Ван-дер-Ваальса [8], адсорбция на минеральных поверхностях [9], влияние на межфазное распределение веществ [10].

Гумусовые кислоты – природные редокс-полимеры, т. е. полимеры, обладающие электронной проводимостью за счет наличия в цепи близко расположенных друг к другу группировок, которые могут обратимо окисляться

и восстанавливаться. Редокс активность гумусовых кислот играет решающую роль в возникновении и развитии окислительно-восстановительных процессов в почвах, торфах, углях [11].

Эти свойства ГФК, по нашему мнению, и определяют свойства ГФК как катализатора метанового сбраживания биомассы.

Таким образом, в статье представлены результаты по выделению метанобразующих бактерий из навоза от лошадей, кур, овец. С помощью хроматографического анализа по выходу метана показано, что лучшее газообразование происходит в образце с лошадиным навозом при использовании в составе питательной среды ацетата. Осуществлено отнесение выделенных метанобразующих бактерий по морфологическим и физиолого-биохимическим признакам. Кроме того, представлены результаты анаэробного метанового сбраживания коровьего навоза в температурном интервале 35–40 °С, pH 5.5–7.5 в присутствии комплексов железа и иммобилизованных на природный полимер – гуминовые кислоты. Кинетические исследования показали, что в присутствии разработанных катализаторов – аналогов природных катализаторов – ферментов в изученных условиях скорость метанового брожения биомассы возрастает в три раза. Повышение концентрации гумата и железа положительно сказывается на константах первого порядка как на стадии накопления микроорганизмов в ходе ферментации, так и на стадии анаэробной деструкции биомассы.

Литература

- [1] Химия и жизнь. 2008. № 1. – Режим доступа: <http://elementry.ru/lib/430559>. – Дата доступа 23.10.2013.
- [2] Benedetti M. F., Van Riemsdijk W. H., Koopal L. K. et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1996. Vol. 60, N 14. P. 2503.
- [3] Kristoffer E. N., Jonassen K. E. N., Nielsen T., Hansen P. E. // *Environ. Toxicol. Chem.* 2002. Vol. 22, N 4. P. 741.
- [4] Senesi N., Testini C. // *Chemosphere*. 1982. Vol. 13. P. 461.
- [5] Perminova I. V., Kovalenko A. N., Schmitt-Kopplin Ph. et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2005. Vol. 39. P. 8518.
- [6] Struyk Z., Sposito G. // *Geoderma*. 2001. Vol. 102. P. 329.
- [7] Gu B. H., Chen J. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. Vol. 67. P. 3575.
- [8] Perminova I. V., Hertkorn N., Hatfield K. Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. Springer, the Netherlands, 2005. Ch. 1. P. 3–36.
- [9] Vermeer A. W. P., Koopal L. K. // *Langmuir*. 1998. Vol. 14. P. 4210.
- [10] Murphy E. M., Zachara J. M. // *Geoderma*. 1995. Vol. 67. P. 103.
- [11] Lehmann R., Cheng H., Harsh J. // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1987. Vol. 51, N 2. P. 352.

ВЕТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА С ЛОПАСТЬЮ ГЕЛИКОИДНОГО ТИПА

С. Д. Губин, А. Р. Гараев, Ф. Н. Лотфуллина

*Казанский национальный исследовательский технический
университет им. А. Н. Туполева (КАИ),
Россия, 420111, г. Казань, ул. К. Маркса, 10,
e-mail: farida_lotfullina@mail.ru*

Реферат: *представлены результаты расчетов энергетических характеристик ветроустановок с различными типами лопастей и выбран оптимальный вариант геометрии лопасти для микромодульной установки.*

Ключевые слова: *ветроустановка, лопасть, геликоид, модуль.*

Технологии использования возобновляемых источников энергии в последние два десятилетия привлекают внимание специалистов всего мира. В первую очередь это связано с регулярным повышением цен на ископаемые топлива и продолжающимся ухудшением экологической обстановки.

Наиболее динамично на фоне прочих направлений развивается ветроэнергетика. Во всем мире примерно с 1980 г. наблюдается непрерывный рост установленной мощности ветроэнергетических установок (ВЭУ). Развитие российской ветроэнергетики в последние годы также идет весьма высокими темпами, что обуславливает необходимость разработки инженерных методов оптимизации проектирования и управления ветроэнергетическими комплексами [4]. Однако стоимость ВЭУ до настоящего времени остается относительно высокой. В связи с этим существует проблема повышения их эффективности, которая включает в себя не только совершенствование аэродинамических характеристик ВЭУ, но и обеспечение оптимального управления работой установки в целом с целью достижения максимального КПД [3]. Прежде всего, это относится к устройствам малой мощности, для которых применение оптимального управления до недавнего времени считалось невыгодным и обязательным.

Учитывая опыт создания ВЭУ различных типов, в качестве прототипа выбрана пропеллерная схема, хорошо зарекомендовавшая себя в авиации и большой ветроэнергетике [1]. При создании мощных ВЭУ, которые изготавливаются обычно с открытыми лопастями, число лопастей, как правило, выбирается равным трем. Нами рассмотрена геликоидная конструкция малого модуля ВЭУ. В качестве инструмента при конструировании 3D модели модуля ветроустановки использован программный комплекс Pro/E, а численное моделирование установки выполнялось в программном комплексе ANSYS CFX.

Так как момент и мощность, развиваемые лопастным ветроколесом, зависят от площади обтекания лопасти и радиуса колеса, который в нашем случае ограничен, то поиски оптимального схемного решения сосредоточены вокруг лопасти с наиболее развитой поверхностью. Рассмотрены конструкции лопастных колес с 2 и 4 геликоидными лопастями, которые представлены на рис. 1 и 2.

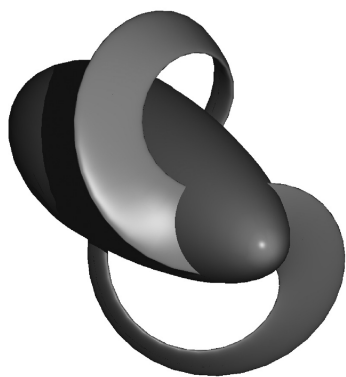


Рис. 1. 3D модель 2-лопастного геликоидного ветроагрегата

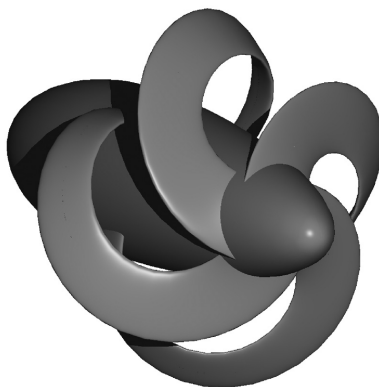


Рис. 2. 3D модель 4-лопастного геликоидного ветроагрегата

Экспериментальная часть

Результаты численных экспериментов. Численное моделирование представляет собой итерационную процедуру решения уравнения Навье–Стокса, записанную в явном виде относительно искомых величин (плотность, компоненты скорости, удельная энергия и давление) [2].

Процессы аэродинамики для ветроколеса описываются уравнениями Навье–Стокса для несжимаемой жидкости:

$$\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = -(\bar{v}\nabla)\bar{v} + \nu\Delta\bar{v} - \frac{1}{\rho}\nabla p + \bar{f},$$

$$\nabla\bar{v} = 0,$$

где ∇ – оператор набла; Δ – оператор Лапласа; t – время; ν – коэффициент кинематической вязкости; ρ – плотность; p – давление; $\bar{v} = (v^1, \dots, v^n)$ – векторное поле скоростей; \bar{f} – векторное поле массовых сил. Незвестные p и v являются функциями времени t и координаты $x \in \Omega$, где $\Omega \subset R^n$, $n = 2, 3$ – плоская или трехмерная область, в которой движется жидкость.

Для данных ветроагрегатов выполнен комплекс расчетов по определению аэродинамических и энергетических характеристик. Результаты сравнительного анализа представлены в графической форме в виде диаграмм момента и мощностей в виде сводных графиков на рис. 3, 4, 5 и 6.

Аэродинамические расчеты проводились для случаев изменения скорости ветра от 3 до 7 м/с и изменения оборотов винта от 0 до 1000 об/мин, определялись аэродинамические характеристики и крутящий момент.

Из анализа диаграмм видно, что наблюдается тенденция смещения максимума крутящего момента в сторону более низких оборотов при уменьшении скорости ветра.

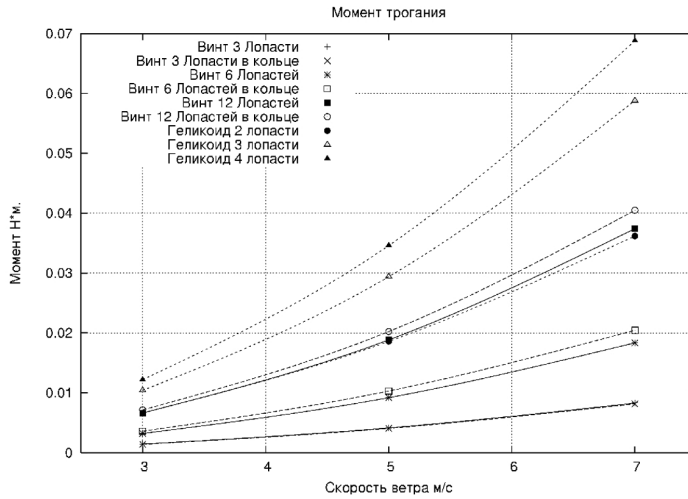


Рис. 3. Момент стартирования для различных типов ветроустановок

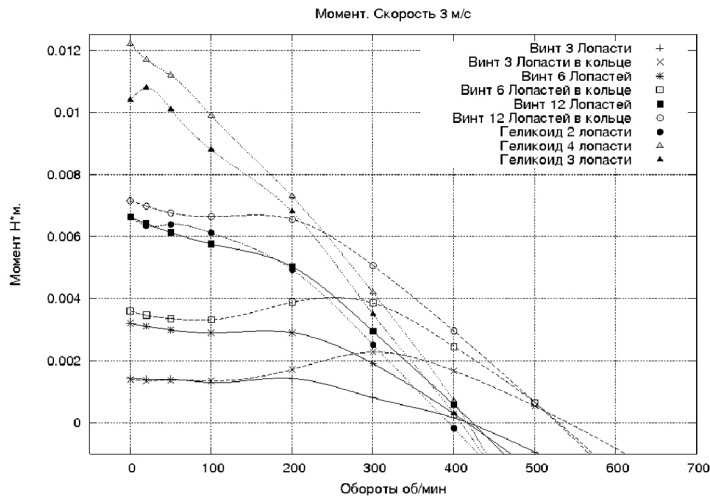


Рис. 4. Момент, получаемый различными модулями ветроустановок при скорости набегающего потока 3 м/с

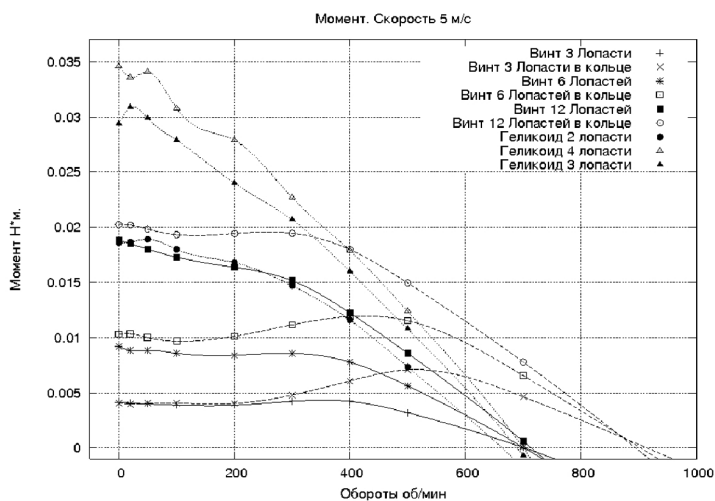


Рис. 5. Момент, получаемый различными модулями ветроустановок при скорости набегающего потока 5 м/с

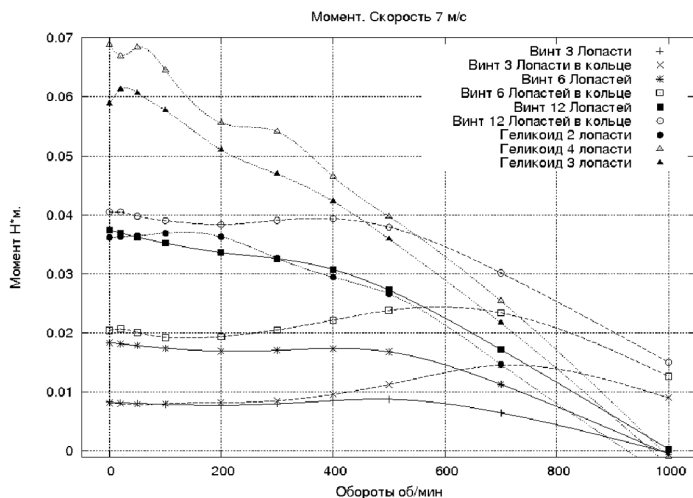


Рис. 6. Момент, получаемый различными модулями ветроустановок при скорости набегающего потока 7 м/с

Отдельный анализ оценки момента трогания с места винтов различной конструкции с оценкой минимальной скорости страгивания показал, что наибольший момент у винта с 3 геликоидными лопастями.

По результатам расчетов для изготовления опытного модуля была выбрана оптимизированная конструкция лопастного колеса с 3 геликоидными лопастями без обечайки. Для случая ветра скоростью 5 м/с максимальный момент, развиваемый 3-лопастным геликоидным колесом, составил $M = 0.032 \text{ н} \cdot \text{м}$, что соответствует мощности $N = 0.18 \text{ Вт}$.

По разработанной 3D модели ВЭУ изготовлен натуральный образец модуля ветроустановки. В силу конструктивной сложности изделия при изготовлении конструкции применили технологию прототипирования. Геликоидный винт имеет сложную геометрию, при промышленном изготовлении лопастей безусловно придется применять литейные технологии. Опытный экземпляр наиболее рационально было изготовить на 3D принтере. Внешний вид опытного модуля ветроустановки представлен на рис. 7.

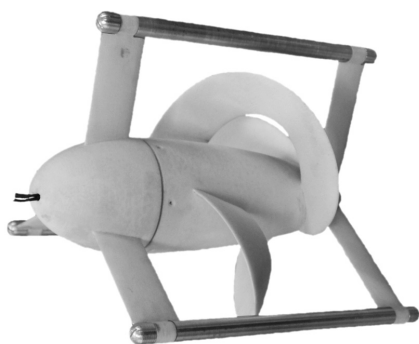


Рис. 7. Опытный модуль ветроустановки

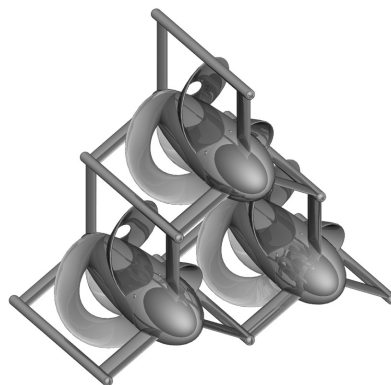


Рис. 8. Сотовая конструкция из единичных модулей ветроустановки

Отдельный интерес представляет схемное решение создания крупных сотовых конструкций на основе единичного модуля ветроустановки. Конструктивные решения для некоторых случаев сотовых конструкций представлены на рис. 8.

Были проведены опытные запуски образца модуля ВЭУ, проверена его работоспособность, а также проведен натуральный эксперимент по определению энергетических характеристик. В качестве опытного стенда для экспериментальных исследований энергетических характеристик ветроэнергетической установки был использован опытный образец ВЭУ с 3 геликоидными лопастями без обечайки.

Результаты проведенных экспериментов по определению энергетических характеристик с модулем ВЭУ при различных нагрузках цепи представлены в виде графической зависимости, приведенной на рис. 9.

Из анализа результатов экспериментальных исследований видно, что достижение мощности генератора модуля ВЭУ в 1 Вт возможно при скорости набегающего потока 13.8 м/с. Однако среднее значение скорости ветра на территории РФ 5.5 м/с (рис. 10). Поэтому была определена мощность для данных скоростей, она составила 0.75 Вт при сопротивлении цепи в 600 Ом, 0.76 Вт – при 450 Ом и 0.78 Вт – при 300 Ом.

Данная работа выполняется в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

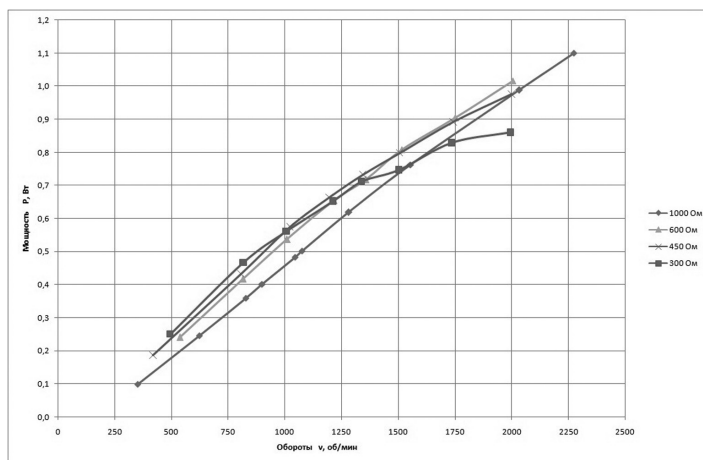


Рис. 9. Зависимость мощности ВЭУ от оборотов при различной нагрузке цепи

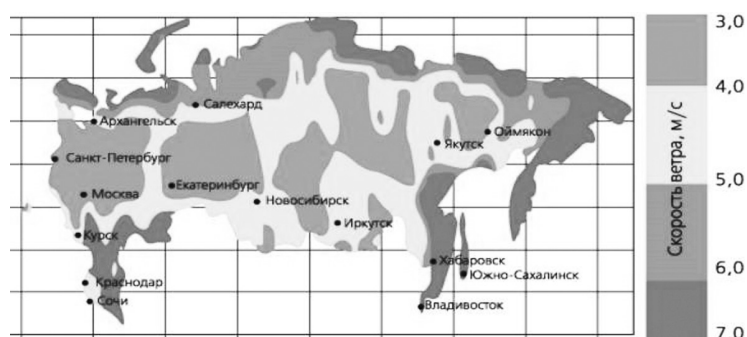


Рис. 10. Ветровой атлас России

Следует отметить, что проведенное исследование направлено на развитие маломощных ветроустановок, работающих при малых скоростях ветра, применение которых возможно в городских условиях.

Представленная ВЭУ может служить дополнительным источником электроэнергии для городских нужд, например для освещения улиц светодиодными лампочками, при этом предполагается размещать ВЭУ на крышах домов. На основе единичного модуля ВЭУ возможно создание сотовых конструкций необходимой мощности для различных видов потребителей электронагрузки.

Литература

[1] Ермаков А. М., Гуреев Е. М., Губин С. Д. и др. // Россия молодая: передовые технологии – в промышленность!: Материалы III Всерос. науч.-техн. конф. Омск, 2010. С. 49.
 [2] Фатеев Е. М. Ветро двигатели и ветроустановки. М.: ОГИЗ-Сельхозгиз, 1948. 547 с.
 [3] Шефтер Я. И., Рождественский И. В. Ветронасосные и ветроэлектрические агрегаты. М.: Колос, 1967. 376 с.
 [4] Ваш солнечный дом – Режим доступа: <http://www.solarhome.ru/>. Дата доступа – 21.08.2019.

ФОРМИРОВАНИЕ ФИТОМАССЫ СОРТОВ ПРОСА ПРУТЬЕВИДНОГО КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОТОПЛИВА

М. И. Кулик¹⁾, W. Elbersen²⁾, R. Poppens²⁾, П. А. Крайсвитный¹⁾, А. В. Рий¹⁾

¹⁾ *Институт биомассы и устойчивого развития,
Украина, 36000, г. Полтава, ул. Гожуливска, 67,
e-mail: labenergy.blogspot.com*

²⁾ *Wageningen University and Research Centre
Netherlands, Droevendaalsesteeg 4, 6708 PB Wageningen
Atlas, gebouw 104, Campus Wageningen UR,
e-mail: wageningen.ru*

Реферат: *установлены особенности формирования фитомассы различных сортов проса прутьевидного в зависимости от почвенных условий выращивания с целью получения сырья для биотоплива, определена взаимосвязь количественных признаков с урожайностью культуры третьего года вегетации.*

Ключевые слова: *фитомасса, урожайность, сорта, просо прутьевидное, биотопливо.*

В настоящее время в условиях все большей нехватки и удорожания топлива особого внимания заслуживает вопрос поиска и использования альтернативных источников энергии, обеспечения ими прежде всего социальных учреждений и сельских товаропроизводителей, а также сокращения удельного потребления исчерпаемых энергоресурсов.

Одной из энергетических многолетних культур, которая имеет низкую себестоимость выращивания, обладает высоким уровнем урожайности фитомассы (сырья для производства биотоплива), является просо прутьевидное (свитчграсс) [1–3].

Для получения высоких урожаев фитомассы свитчграсса большое значение имеет подбор сортов, адаптированных к определенным условиям выращивания. Изучению этого вопроса были посвящены наши исследования, которые проводились в рамках международного научного проекта «Pellets for power» на протяжении длительного периода.

Существуют два основных экотипа свитчграсса: низменный и возвышенный. Низменные виды выращиваются на влажных почвах – они имеют высокие, толстые, грубые стебли, которые растут кустами. Возвышенный тип, более адаптированный к сухому климату, имеет тонкие стебли и большее их количество, чем у низменных видов [4, 5].

Согласно исследованиям L. E. Moser и K. P. Vogel [6], сорта, происходящие из Южной Америки, лучше приспособлены к условиям южных территорий Европы. Они также продуктивны и в северной Европе, но холодостойкость их меньше по сравнению с сортами северного происхождения.

В европейских условиях было протестировано значительное количество сортов американского происхождения, и многие из них оказались пригодными для выращивания в том или ином регионе. Например, сорт свитчграсса Кейв-ин-рок более адаптирован для выращивания в условиях северо-западной Европы (Великобритания, Нидерланды). Сорт Канлоу адаптирован к более южным территориям (южная Великобритания, северная Италия). Эти сорта могут переносить снижение температуры в зимний период на северных территориях. Сорт свитчграсса Аламо лучше подходит для выращивания в южных регионах Европы (Греция, Италия) [7, 8].

Цель исследований – установить особенности формирования урожайности фитомассы сортов свитчграсса в зависимости от условий выращивания.

Согласно поставленной цели исследований предусматривалось решение следующих задач:

определить изменчивость элементов структуры урожая сортов свитчграсса; определить урожайность фитомассы сортов (в пересчете на сухое вещество); установить корреляционные взаимосвязи между элементами структуры урожая и их влияние на урожайность сухой фитомассы свитчграсса при выращивании на разных почвах.

Для реализации определенных задач на протяжении трех лет в условиях Полтавской области был проведен эксперимент на низкопродуктивных почвах (НПП) и высокопродуктивных почвах (ВПП). Опыт имел четырехкратную повторяемость с рандомизированным размещением вариантов – сортов свитчграсса Кейв-ин-рок, Картадж и Форесбург.

Опыт на НПП размещен на тяжелых суглинистых почвах с низким содержанием гумуса и низкими или средними показателями основных элементов питания (азот N, фосфор P, калий K). Опыт на ВПП расположен на черноземах со средним содержанием гумуса и повышенным показателем основных элементов питания растений.

Методика закладки и проведения эксперимента – общепринятая, согласно Б. А. Доспехову [9]. Учет биометрических показателей свитчграсса (высота и количество растений на 1 м²) проводили на время окончания вегетации культуры. Урожайность определяли путем скашивания растений, их взвешивания с последующим пересчетом на сухой вес после определения процента влаги [10].

Полученные результаты исследований, которые апробированы в опыте, обрабатывали с помощью современных методов математической статистики с применением компьютерных программ Excel и Statistica 6.0.

Экспериментальная часть

Анализ погодных условий за последние годы показал, что происходит ухудшение условий увлажнения и имеется четкая тенденция уменьшения показателей гидротермического коэффициента (ГТК). Многолетний тренд среднегодовой температуры воздуха Полтавской области в последние годы повысился на 0.8–0.9 °С. Также возросла сумма эффективных температур.

По результатам полевых исследований установлено, что количественные признаки растений свитчграсса значительно изменялись по годам и зависели как от климатически-почвенных условий, так и от сортовых особенностей культуры (таблица).

Биометрические показатели сортов свитчграсса в зависимости от условий выращивания, 2012–2103 гг.

| Факторы | | | Высота растений, см | Количество растений, шт./м ² |
|---------------------------------|----------------|-----------------|---------------------|---|
| Продуктивность почвы (фактор А) | Год (фактор В) | Сорт (фактор С) | | |
| Низкая | 2012 | Кейв-ин-рок | 82.8 | 360.3 |
| | | Картадж | 80.5 | 289.6 |
| | | Форесбург | 70.5 | 450.0 |
| | 2013 | Кейв-ин-рок | 123.6 | 495.3 |
| | | Картадж | 114.8 | 342.0 |
| | | Форесбург | 109.4 | 384.1 |
| Высокая | 2012 | Кейв-ин-рок | 90.2 | 426.2 |
| | | Картадж | 115.0 | 359.8 |
| | | Форесбург | 110.1 | 430.0 |
| | 2013 | Кейв-ин-рок | 174.9 | 705.0 |
| | | Картадж | 170.3 | 570.4 |
| | | Форесбург | 160.0 | 560.2 |
| НСР ₀₅ фактор А | | | 6.7 | 19.2 |
| НСР ₀₅ фактор В | | | 15.4 | 45.4 |
| НСР ₀₅ фактор С | | | 1.7 | 3.5 |

Примечание: НСР – наименьшая существенная разница.

Согласно результатам проведенного подсчета биометрических показателей, установлено, что на НПП высота растений исследуемых сортов свитчграсса варьирует от 70.5 до 82.8 см (2012 г.) и от 109.4 до 123.6 см (2013 г.). Данные показатели имеют существенно большее значение при выращивании культуры на ВПП. В условиях 2012 г. наибольшая высота стеблей зафиксирована у сорта Картадж (115.0 см), существенно ниже у сортов Форесбург (110.1 см) и Кейв-ин-рок (90.2 см). А в условиях 2013 г. данный показатель варьировал в пределах от 174.9 см (Кейв-ин-рок) до 160.0 см (Форесбург).

В 2013 г., на второй год вегетации культуры, количество стеблей на площади у сортов свитчграсса было существенно выше, чем в 2012 г. Продуктивность почвы также оказывала влияние на данный показатель.

Графики биометрических показателей вегетативной части растений свитчграсса приведены на рис. 1, 2.

Биометрические показатели растений имели влияние на урожайность сухой фитомассы сортов свитчграсса (рис. 3).

Статистически доказуемая урожайность исследуемых сортов свитчграсса была в условиях 2013 г. и варьировалась от 10.9 до 11.7 т/га при выращивании культуры на НПП, а также от 13.5 до 18.0 т/га – на ВПП. Сорт Картадж третьего года вегетации формировал наибольшую урожайность фитомассы по сравнению с другими сортами на ВПП.

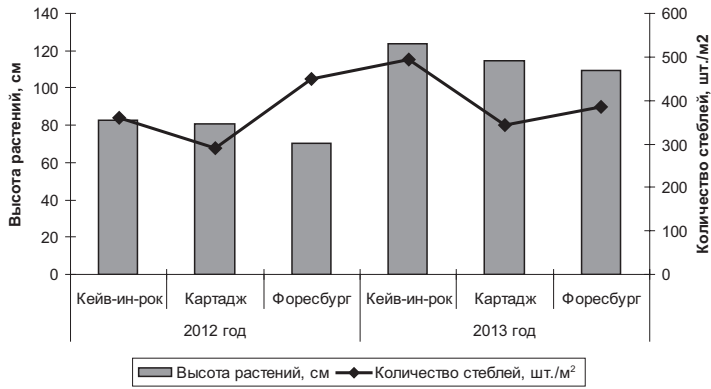


Рис. 1. Элементы продуктивности растений свитчграсса при выращивании на низкопродуктивных почвах, 2012–2013 гг.

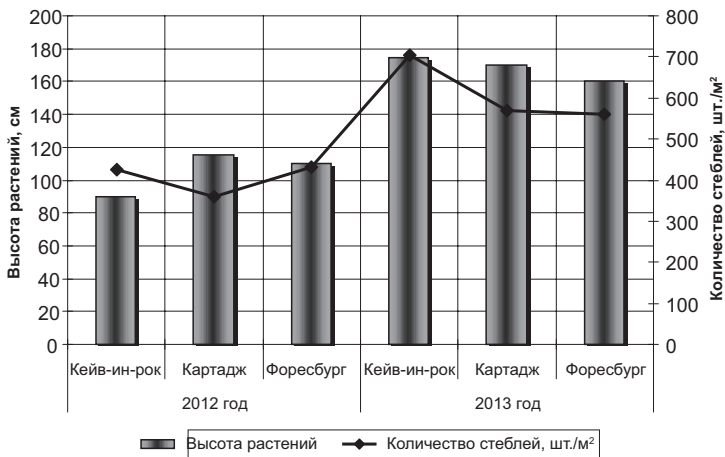


Рис. 2. Элементы продуктивности растений свитчграсса при выращивании на высокопродуктивных почвах, 2012–2013 гг.

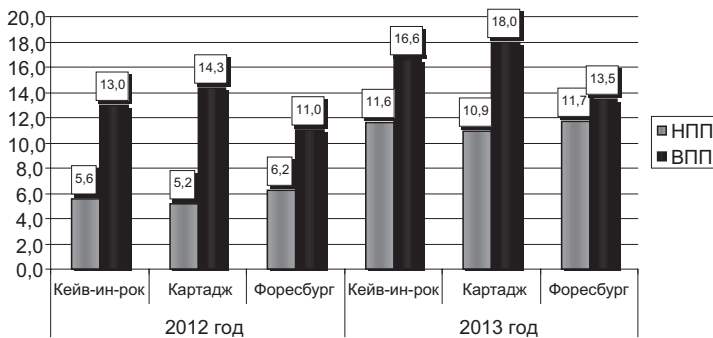


Рис. 3. Динамика урожайности свитчграсса, 2012–2013 гг.: НПП – низкопродуктивные почвы; ВПП – высокопродуктивные почвы

В зависимости от условий выращивания была установлена корреляционная связь между элементами продуктивности культуры и ее урожайностью на третьем году вегетации. При выращивании культуры на НПП урожайность сортов свитчграсса не имеет корреляционной связи с высотой стеблей ($r = 0.02$), а на высокопродуктивных – связь существенная ($r = 0.80$). Урожайность культуры имеет среднюю корреляцию с количеством стеблей на 1 м^2 – на НПП ($r = 0.63$), а на ВПП она отсутствует ($r = 0.27$).

Выводы. При выращивании растений свитчграсса второго и третьего года вегетации большое влияние на их высоту имеют сортовые особенности и продуктивность почвы, что свидетельствует о том, что с улучшением питания растений снижается их конкуренция за минеральные питательные вещества и наблюдается выравнивание по высоте у исследуемых сортов свитчграсса. Данная тенденция сохранялась и для густоты растений на единице площади, но для большего числа сортов (Картадж и Кейв-ин-рок). Это указывает на то, что данный показатель (количество растений на единице площади) может быть более надежным параметром, чем высота для оценки продуктивности сортов свитчграсса для производства биомассы.

На второй-третий год вегетации урожайность фитомассы свитчграсса оказалась существенно выше у сорта Картадж, соответственно годам – 14.3 и 18.0 т/га при выращивании на ВПП. Другие сорта на этих почвах по продуктивности сухой массы растений имели промежуточное значение – 11.0 и 13.5 т/га (Форесбург), 13.0 и 16.6 т/га (Кейв-ин-рок). На НПП наиболее урожайными были сорта Форесбург и Кейв-ин-рок. Урожайность культуры обуславливается особенностью формирования элементов структуры урожая за счет тесной корреляционной взаимосвязи с биометрическими показателями растений: высотой и количеством стеблей на 1 м^2 . На НПП урожайность свитчграсса формируется за счет количества стеблей на единице площади, а на высокопродуктивных – обуславливается высотой растений.

Установлено, что количество сухой фитомассы свитчграсса и биотоплива имеет соотношение 1:1, в связи с чем рекомендуется для получения биотоплива выращивать сорт свитчграсса Картадж, который формирует высокую урожайность на ВПП. А сорта Форесбург и Кейв-ин-рок при выращивании их на НПП будут обеспечивать стабильную урожайность фитомассы – сырья для получения экологически безопасного биотоплива.

Перспективы дальнейших исследований. Учитывая, что просо прутьевидное (свитчграсс) является новой, перспективной фитоэнергетической культурой для производства биотоплива, исследования в данном направлении необходимо расширить и продолжить.

Выражаем благодарность всей научной команде международного проекта «Pellets for power».

Литература

- [1] Гументик М. Я. // Цукрові буряки. 2010. № 4. С. 21.
- [2] Кулик М. І., Elbersen Н. W., Крайсвітній П. А. та ін. // Біоенергетика: вирощування енергетичних культур, виробництво та використання біопалива: Матер. Міжнар. наук.-практ. конф. Київ, 2011. С. 25.
- [3] Ройк М., Курило В., Гументик М. и др. // Вест. Львовського нац. аграр. ун-та, 2011. № 15 (2). Режим доступа: http://www.nbu.gov.ua/portal/Chem_Biol/Vldau/Agr/2011_15_2/files.
- [4] Lee D. K., Boe A. // Crop Sci. 2005. Vol. 45, N 6. P. 2583.
- [5] Elbersen W. Switchgrass for biomass: Bibliography and management practices Draft document FAIR 5-CT97-3701: Switchgrass (*Panicum virgatum* L.) as an alternative energy crop in Europe. // Initiation of a productivity network. ATO-DLO, Wageningen., 1998. 22 p.
- [6] Moser L. E., Vogel K. P. // An introduction to grassland agriculture / Ed. R. F. Barnes, C. J. Nelson, M. Collins, K. J. Moore. Ames: Iowa State University Press, 1995. Vol. 1. P. 409.
- [7] Van Esbroeck G. A., Hussey M. A., Sanderson M. A. // Crop Sci. 1997. Vol. 37, N 3. P. 864.
- [8] Muir J. P., Sanderson M. A., Ocumpaugh W. R., Jones R. et al. // Agron. J. 2001. Vol. 93, N 4. P. 896.
- [9] Доспехов Б. А. Методика полевого опыта. М.: Колос, 1985. 336 с.
- [10] Методика Государственного сортоиспытания сельскохозяйственных культур: Фенологические наблюдения за растениями зерновых, крупяных и зернобобовых культур / Под ред. М. А. Федина. М.: Агропромиздат, 1988. 121 с.

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ В ЭНЕРГОСНАБЖЕНИИ

Н. Г. Лукьянчук, М. В. Руда

*Национальный лесотехнический университет Украины,
Украина, 79493, г. Львов-Рудно, ул. Леси Украинки, 13,
e-mail: marichka_r@mail.ru*

Реферат: на примере Национального лесотехнического университета Украины проанализировано влияние энергоснабжения на окружающую среду, определен интегрированный показатель – экологический индекс и обоснована необходимость перехода на альтернативные источники энергии.

Ключевые слова: энергоснабжение, жизненный цикл, экологический индекс.

На протяжении многих лет существования человечество имело ограниченное представление о своем воздействии на окружающую среду. Сегодня осознание обществом того, что природные ресурсы ограничены, а антропогенное воздействие на окружающую среду имеет как краткосрочный, так и долгосрочный характер, достаточно глубокое. Большинство людей понимает, что для изготовления различных товаров и оказания услуг необходимо интенсивное развитие топливно-энергетического, металлургического, нефтехимического производств, однако при этом происходит не только истощение природных ресурсов, но и возникновение целого ряда экологических проблем (рис. 1) [1]. В настоящее время значительные усилия ученых и практиков направлены на решение старых и предотвращение новых экологических проблем.

В современной социально-экономической среде материальные потоки и процессы протекают по линейной схеме [2], но на бесконечном отрезке времени материалы, прошедшие через техносферу, заново возвращаются в окружающую среду как сырье. Одним из инструментов оценки эко-эффективности является анализ жизненного цикла продуктов/услуг. Концепция жизненного цикла рассматривает продукты/услуги с начала их физического возникновения и до момента прекращения их функционирования (рис. 2) [3].

Такое исследование может быть положено в основу перехода на альтернативные источники энергии и рациональное использование природных ресурсов.

Каждый продукт или услуга проходит ряд стадий развития, которые в совокупности составляют его/ее «жизненный цикл». Деятельность человека в процессе изготовления продукции или предоставления услуги неизбежно связана с воздействием на окружающую среду. В зависимости от природы продукта/услуги экологическое воздействие может проявляться по-разному, например как истощение озонового слоя, парниковый эффект, окисление почвы и потеря биоразнообразия и т. д.

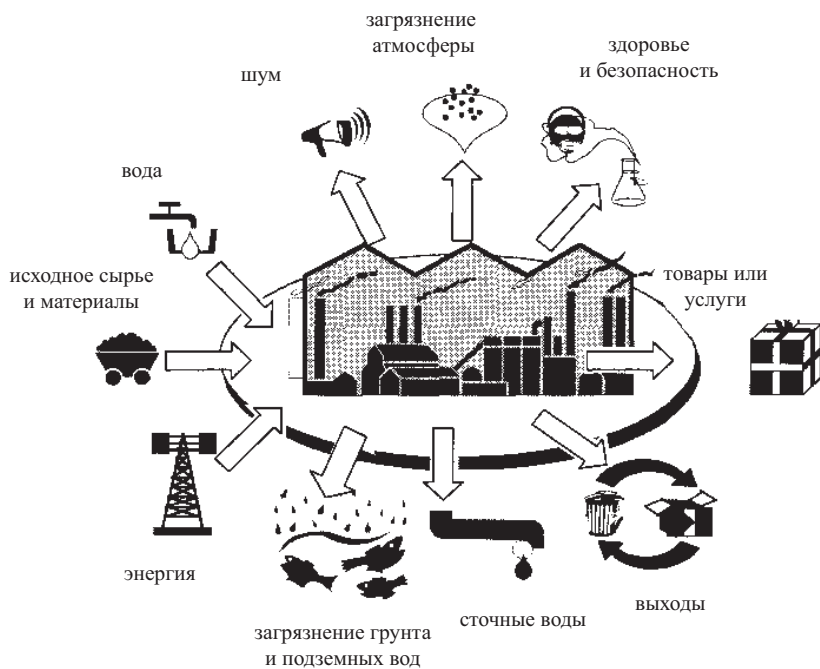


Рис. 1. Влияние объектов (предприятий, офисов, учреждений) на окружающую среду

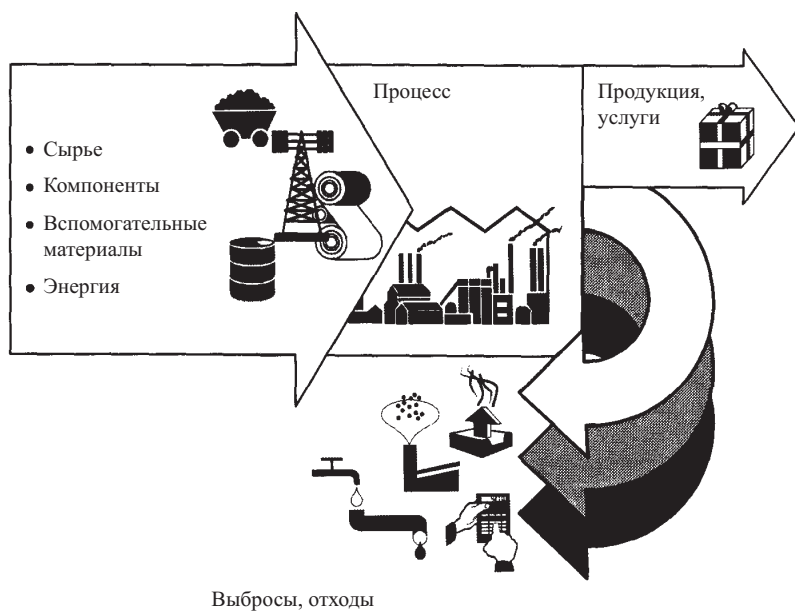


Рис. 2. Материальный и энергетический баланс учреждения

Для оптимального использования времени и средств при проведении анализа жизненного цикла продукции (АЖЦ) следует сделать предварительный (более узкий) анализ жизненного цикла. Его целью является определение и выявление наиболее важных этапов жизненного цикла для его дальнейшего более глубокого анализа. АЖЦ обычно разделяют на три части: инвентаризационную, анализ экологического воздействия, анализ возможностей улучшения.

Материалы и методы

Для оценки влияния на окружающую среду жизненного цикла предоставления коммунальных услуг Национальному лесотехническому университету (НЛТУ) Украины были проанализированы следующие показатели: основные материалы, необходимые для энергоснабжения корпусов и общежитий университета, состав сырья и материалов, которые рассматриваются как входы, а также процессы – транспортировка, непосредственный процесс отопления, сопровождающие жизненный цикл продукта (выхода). Показатели были разделены на две группы:

необходимые природные ресурсы (газ, полезные ископаемые);
технические и технологические средства [4, 5].

Программное обеспечение SimaPro является профессиональным инструментом для сбора, анализа и мониторинга экологических характеристик производства продуктов и услуг. С его помощью можно легко моделировать и анализировать сложные жизненные циклы продукции.

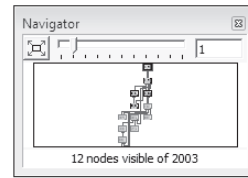
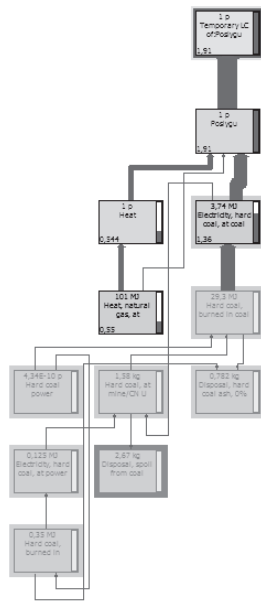
Постепенно в программу вносились данные об отдельных частях процесса предоставления коммунальных услуг по газоснабжению НЛТУ Украины с указанием составляющих материалов, компонентов и процессов, которые их сопровождали.

Нами был разработан целый комплекс мероприятий с использованием возобновляемых источников энергии. Так, был разработан комплексный проект перехода котельной на биотопливо из пищевых отходов столовых НЛТУ; предусмотрена установка солнечных батарей на крышах общежитий и пяти мельниц в дендропарке университета; при этом была выдвинута гипотеза о том, что проведенные мероприятия приведут в результате к энергосбережению на 37–43%.

После завершения ввода данных строится дерево процессов для выявления слабых точек анализа (рис. 3). Линии 1, 3, 6 и 7 (или линии-термометры) показывают нагрузку на окружающую среду в каждом процессе [4].

Особенностью программы является возможность определения важных и менее важных процессов (выявление «горячих точек») [3]. В нашем случае «горячими точками» являются потери тепла через щели оконных рам и дверных коробок, отсутствие теплоизоляции стен, другие аспекты, связанные с потерей тепла, а также транспортировка газа на большие расстояния от

A



Flows

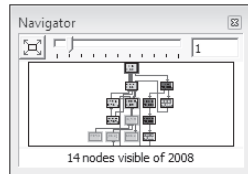
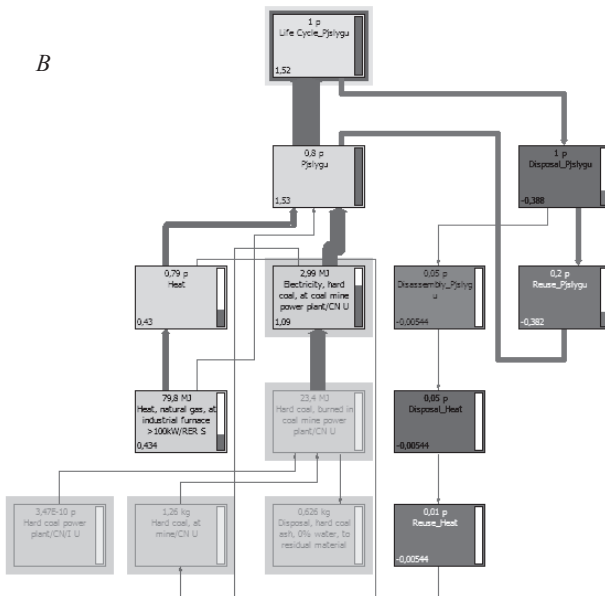
Name: Temporary LC of: Poslygu

Contribution: 0 / 0%

| Inflows (1) | Flow | / |
|-------------|------|---|
| Total | 1,91 | |
| Poslygu | 1,91 | |

| Outflows (0) | Flow | / |
|--------------|------|---|
| Total | 1,91 | |

B



Flows

Name: Life Cycle_Pjslygu

Contribution: 0 / 0%

| Inflows (2) | Flow | / |
|------------------|--------|---|
| Total | 1,52 | |
| Pjslygu | 1,91 | |
| Disposal_Pjslygu | -0,388 | |

| Outflows (0) | Flow | / |
|--------------|------|---|
| Total | 1,52 | |

Рис. 3. Дерево процессов энергоснабжения университета: *A* – существующее положение; *B* – с использованием альтернативных источников энергии; 1, 2 – линии, показывают нагрузку на окружающую среду в каждом процессе в зависимости от толщины линии – чем толще, тем больше нагрузка; 3, 6 – термометры, показывают нагрузку на окружающую среду в каждом процессе и выражаются в баллах; 4 – процесс или продукт и балл его влияния на окружающую среду; 5 – дерево процессов в миниатюре; 7, 8 – линии, показывают положительное влияние на окружающую среду в каждом процессе в зависимости от толщины линии (или воздействие, которого удалось избежать)

источника образования к потребителю: при отсутствии теплоизоляции на пути к потребителю теряется значительное количество энергии. На рис. 4 четко прослеживается положительная тенденция – рациональное использование полученного тепла и хорошая изоляция конструкционных материалов приводят к положительному экологическому эффекту, т. е. экономному использованию природных ресурсов.

Толщина линии (1, 2, 7 и 8) на рис. 3 отображает нагрузку процесса на окружающую среду по системе Eco-indicator 99. На этом рисунке отражен также интегрированный показатель, позволяющий принять одну оценку для всего жизненного цикла, так называемый **экологический индекс**. Это сумма всех отдельных эко-точек или частичных индексов для всех процессов жизненного цикла энергоснабжения. Вычислительная процедура осуществляется путем суммирования результатов взвешивания фаз жизненного цикла.

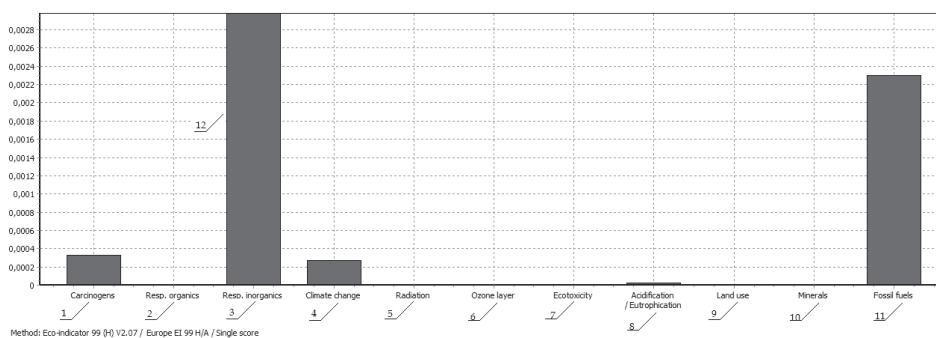
Результаты и обсуждение

Мы провели анализ оценки воздействия процесса энергоснабжения на окружающую среду. Процесс анализа состоит из следующих пяти элементов:

- характеризация;
- оценка ущерба;
- нормализация;
- взвешивание;
- определение экологического индекса.

Анализ жизненного цикла на основе характеристики рассматривает группы входов и выходов, которые распределяются между одиннадцатью категориями воздействия согласно методологии Eco-индикатора 99. Характеризация показывает относительную силу нежелательных воздействий каждого из соответствующих компонентов жизненного цикла предоставления коммунальных услуг по энергоснабжению и заключается в определении удельного веса канцерогенов, респираторных веществ, изменения климата, радиации, воздействия на озоновый слой, эко-токсичности, ископаемых видов топлива, изменений в землепользовании, минералов, подкисления/эвтрофикации (рис. 4).

A



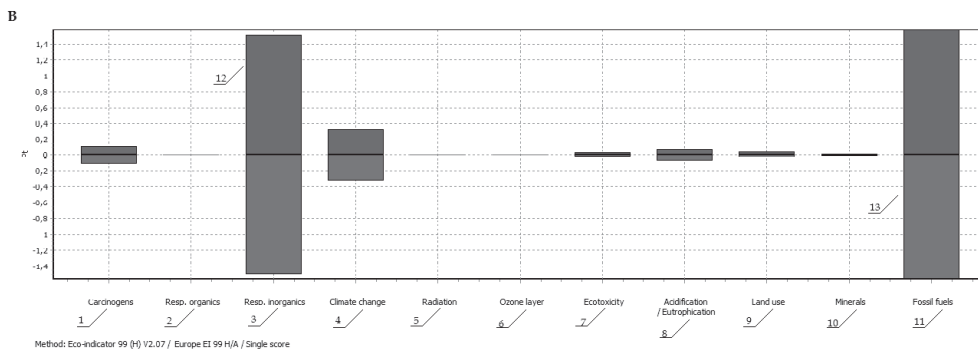


Рис. 4. Оценка жизненного цикла энергоснабжения: *A* – существующее положение; *B* – с использованием альтернативных источников энергии; 1 – канцерогены; 2 – респираторная органика; 3 – респираторная неорганика; 4 – изменение климата; 5 – радиация; 6 – озоновый слой; 7 – экотоксичность; 8 – подкисление/эвтрофикация; 9 – землепользование; 10 – минералы; 11 – ископаемые виды топлива; 12 – нагрузка на окружающую среду по каждому показателю; 13 – положительное влияние на окружающую среду по каждому показателю (или воздействие, которого удалось избежать)

Отличием в результатах анализа является вид графиков. Все процессы, связанные с энергосбережением, представлены положительными значениями (2, рис. 4); речь идет о том, что вещества улавливаются (т. е. не выбрасываются в значительных количествах), экономятся ресурсы, а следовательно, не оказывают негативное экологическое воздействие на состояние окружающей среды из-за истощения ресурсов и вследствие процесса добычи необходимого сырья, а также выбросов вредных веществ.

В качестве вычислительных процедур применяются экологические модели для сравнения различных вкладов в одни и те же экологические проблемы. Задача может быть решена с помощью эквивалентности факторов, предусмотренных моделями с использованием альтернативных источников энергии (рис. 5).

На графике (рис. 5) отображены характерные результаты спецификации предоставления коммунальных услуг по энергоснабжению, а также сценарии образования и распространения последствий. Площадь каждой фигуры на графике демонстрирует вклад услуги и отходов, которые ее сопровождают – больше негативных воздействий на окружающую среду возникает от выбросов в атмосферу парниковых газов, что оказывает соответствующее влияние на экотоксичность и изменение климата. Аналогично можно оценить влияние жизненного цикла процесса энергоснабжения на окружающую среду по остальным четырем элементам анализа (оценка ущерба, нормализация, взвешивание, определение экологического индекса).

Для получения прозрачных результатов можно все воздействия объединить в три категории, а именно:

здоровье человека:

канцерогены;

респираторные вещества;

изменение климата;
 радиация;
 озоновый слой;
 экотоксичность;
качество экосистем:
 подкисление/эвтрофикация;
 землепользование;
природные ресурсы:
 минералы;
 ископаемые виды топлива.

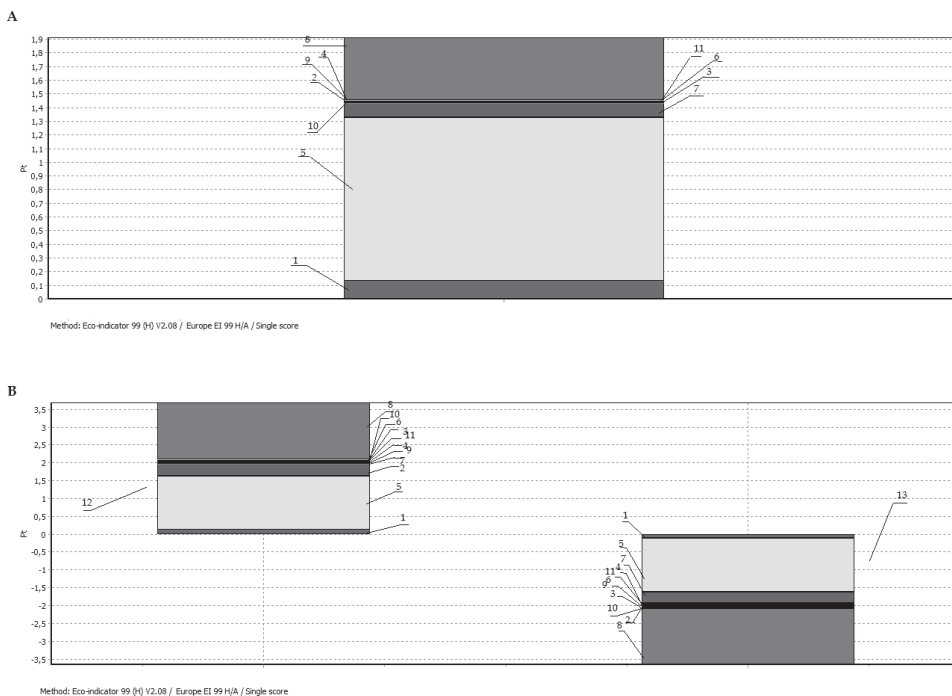


Рис. 5. Оценка жизненного цикла процессов энергоснабжения на основе определения экологического индекса: *A* – существующее положение; *B* – с использованием альтернативных источников энергии;

1 ■ – канцерогены; **2** ■ – респираторная органика; **3** ■ – респираторная неорганика;

4 ■ – изменение климата; **5** □ – радиация; **6** □ – озоновый слой;

7 ■ – экотоксичность; **8** ■ – подкисление/эвтрофикация;

9 □ – землепользование; **10** ■ – минералы; **11** ■ – ископаемые виды топлива;

12 – нагрузка на окружающую среду; **13** – положительное влияние на окружающую среду (или воздействие, которого удалось избежать)

Как показано на рис. 6, наибольшее влияние газоснабжения, с учетом загрязнения воздуха, осуществляется на природные ресурсы и здоровье людей.

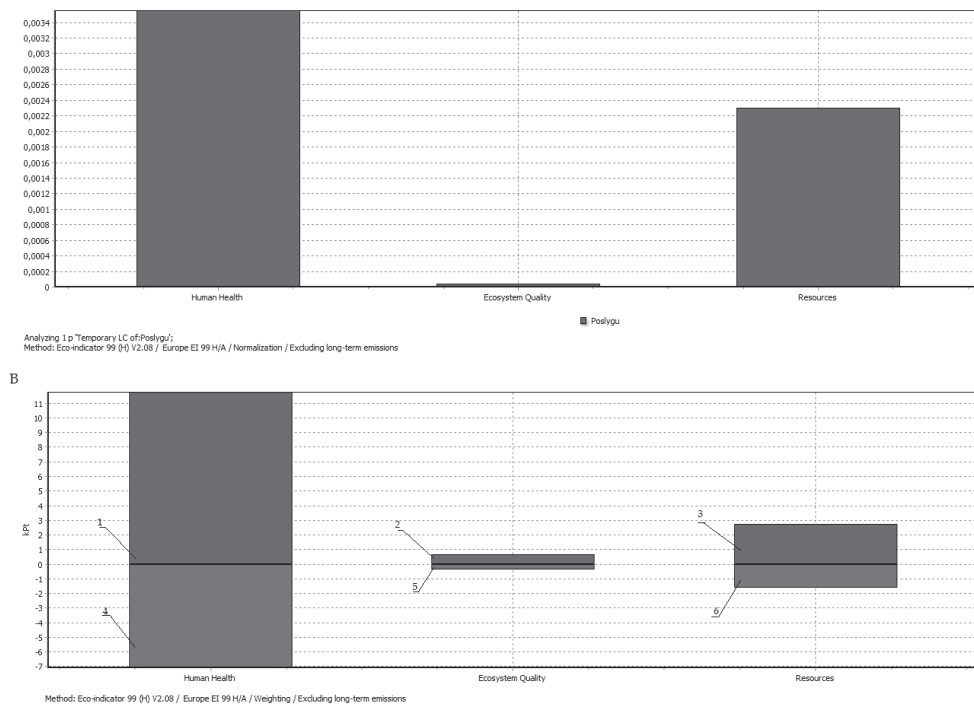
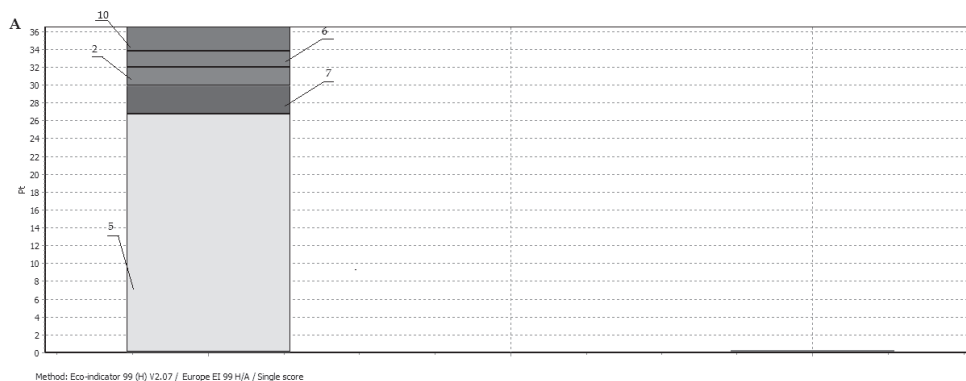


Рис. 6. Оценка жизненного цикла процессов энергоснабжения по трем объединенным категориям воздействий на окружающую среду: *A* – существующее положение; *B* – с использованием альтернативных источников энергии; 1 – влияние на здоровье человека; 2 – влияние на качество экосистем; 3 – влияние на природные ресурсы; 4 – положительное влияние на здоровье человека (влияние, которого удалось избежать); 5 – положительное влияние на качество экосистем (влияние, которого удалось избежать); 6 – положительное влияние на природные ресурсы (влияние, которого удалось избежать)

На рис. 7 представлены окончательные результаты воздействия всего жизненного цикла газоснабжения с помощью экологического индекса.



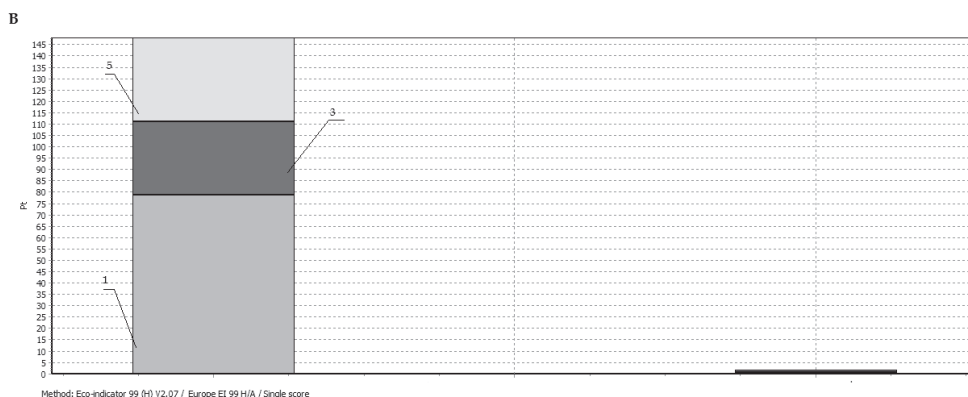


Рис. 7. Экологический индекс процессов энергоснабжения: *A* – существующее положение; *B* – с использованием альтернативных источников энергии;

- 1 – канцерогены; 2 – респираторная органика; 3 – респираторная неорганика; 4 – изменение климата; 5 – радиация; 6 – озоновый слой; 7 – экотоксичность; 8 – подкисление/эвтрофикация; 9 – землепользование; 10 – минералы; 11 – ископаемые виды топлива.

Из рис. 7 следует, что от нерационального использования энергоресурсов, а также выбросов парниковых газов больше страдаем мы сами, что отражено частями фигур на графике, отвечающими за канцерогены и другие вредные вещества. Экологический индекс предоставления коммунальных услуг без использования альтернативных источников энергии – 1.91, после перехода на возобновляемые источники энергии – 0.07, объект с меньшим индексом оказывает меньшее влияние на окружающую среду.

Для данного процесса были просчитаны также и экологические следы, которые могут возникать в будущем (рис. 8). На основе полученных данных можно делать прогнозы относительно дальнейшего перехода на альтернативные источники энергии.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что услуги с меньшим индексом оказывают меньшее влияние на окружающую среду.

Предлагаемые меры способствуют уменьшению затрат на всех фазах жизненного цикла энергоснабжения, поскольку мы достигаем:

снижение потребления сырья и материалов на 27–32%;

повышение производительности транспортировки продукции на 78–85%;

уменьшение количества выбросов в атмосферу вредных и потенциально опасных веществ: диоксид углерода CO_2 – 31.49 т, диоксид серы SO_2 – 1.2 т, оксид азота NO_x – 28.14 т, монооксид углерода CO – 28.14 т, твердые частицы – 47.53 т, сажа и пепел – 0.12 т; индекс нагрузки на окружающую среду снижен на 1.84 пункта.

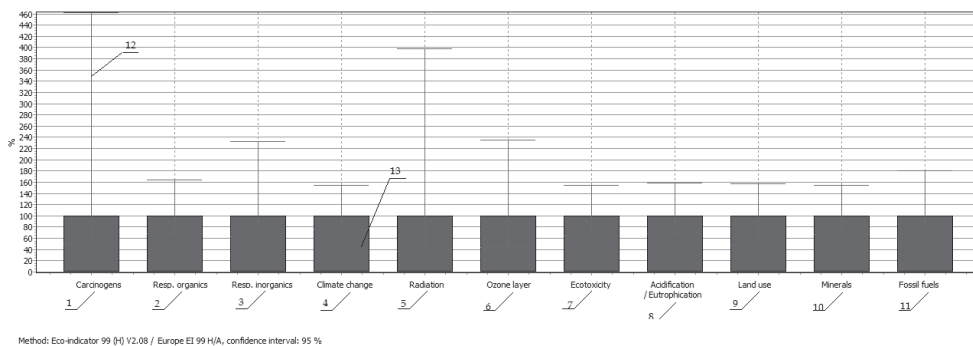


Рис. 8. Определение экологического следа предоставления коммунальных услуг: 1 – канцерогены; 2 – респираторная органика; 3 – респираторная неорганика; 4 – изменение климата; 5 – радиация; 6 – озоновый слой; 7 – экотоксичность; 8 – подкисление/эвтрофикация; 9 – землепользование; 10 – минералы; 11 – ископаемые виды топлива; 12 – существующее влияние по каждому показателю; 13 – смоделированное влияние на состояние окружающей среды по каждому показателю

Таким образом, проведенные исследования позволили осуществить полный обзор жизненного цикла услуги энергоснабжения. Чрезмерная разветвленность дерева дает возможность увидеть сценарии жизненного цикла процесса предоставления коммунальных услуг университету. Введение данного проекта будет минимизировать воздействие предоставления услуг по энергоснабжению на эколого-экономическую систему.

Анализ жизненного цикла услуги во всем мире считается эффективным и необходимым средством, рычагом осуществления экополитики страны, региона и отдельного предприятия. В отличие от традиционных для Украины и других стран Центральной и Восточной Европы фискальных и ограничительно-запретительных мер, которыми являются экспертизы различного содержания, анализ жизненного цикла имеет конструктивно-стабилизирующий характер, способствуя обновлению технологий, уменьшению рисков экологических и техногенных катастроф и безопасности населения, пользуясь для этого развитым механизмом профилактики и поиска компромиссов.

Литература

- [1] Белмане И., Далхаммар К. Система экологического менеджмента: от теории к практике. Лунд (Швеция): Изд-во Лундского ун.-та, 2002. 201 с.
- [2] Плепис А., Монт О., Дуркин М. Экологическое управление и более чистое производство. Лунд: МИПЭЭ, 2001. 200 с.
- [3] A Technical Framework for Life-Cycle Assessment / Ed.: et al. Publ. by SETAC Foundation for Environmental Education, Inc., 1994. 150 p.
- [4] Олиферчук В. П., Руда М. В. // Науковий вісник НЛТУУ: 36. наук.-техн. праць. Львів: РВВ НЛТУУ. 2011. Вип. 21.15. С. 328.
- [5] Олиферчук В. П., Руда М. В., Рундук М. Г. // Лісове господарство, лісова, паперова і деревообробна промисловість: міжв. наук.-техн. збірник. Львів: НЛТУ України. 2011. Вип. 37.2. С. 137.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----|
| <i>Кудельский А. В.</i> Энергоносители Беларуси: использующиеся и проблематичные | 3 |
| <i>Третьяков В. Ф.</i> Биоэтанол – состояние и будущее в нефтехимии | 10 |
| <i>Лиштвак И. И.</i> Роль торфа и торфяных месторождений в природе и жизни человека | 24 |
| <i>Белый В. А., Удоротина Е. В., Патов С. А.</i> Пиролиз древесины и гидролизного лигнина в присутствии галогенидов металлов | 39 |
| <i>Кабо Г. Я., Блохин А. В.</i> Обоснование стратегии рационального использования биомассы сельскохозяйственных культур Республики Беларусь в производстве топлив | 48 |
| <i>Аббасов В. М., Мамедова Т. А., Аскерова Э. Н., Теюбов Х. Ш., Гасанханова Н. В.</i> Получение низкомолекулярных олефинов термокаталитическим превращением растительных масел | 56 |
| <i>Агабеков В. Е., Стрижаков Д. А.</i> Продукты каталитической гидротермической переработки облученных сосновых опилок в смеси с гудроном | 62 |
| <i>Мовсумзаде М. М., Ахмедов И. М., Махмудова Л. Р., Алиев Н. А., Эйвазова И. М.</i> Трансэтерификация подсолнечного масла метиловым спиртом в присутствии катализатора. Синтез биодизельного топлива | 72 |
| <i>Бородуля В. А., Бучилко Э. К., Виноградов Л. М.</i> Сжигание в кипящем слое водоугольных топлив из белорусских бурых углей | 83 |
| <i>Любина Т. П., Козлова Е. А., Пармон В. Н.</i> Синтез новых сульфидных фотокатализаторов для выделения водорода из водных растворов органических веществ | 92 |
| <i>Третьяков В. Ф., Третьяков К. В., Тальшинский Р. М., Илолов А. М., Французова Н. А., Эзинкво Г. О.</i> Конверсия биоэтанола в дивинил и компоненты моторного топлива | 102 |
| <i>Лиштвак И. И., Наумова Г. В., Пироговская Г. В., Томсон А. Э., Жмакова Н. А., Макарова Н. Л., Овчинникова Т. Ф.</i> Неогеновые бурые угли Беларуси и возможность их химической переработки | 111 |
| <i>Маслов С. Г., Инишева Л. И.</i> Возможности использования торфа в энергетике Томской области | 117 |
| <i>Лиштвак И. И., Дударчик В. М., Крайко В. М., Булгакова Н. А., Ануфриева Е. В., Смолячкова Е. А.</i> Пиролиз смесевых композиции на основе горючего сланца и бурого угля Беларуси и характеристика получаемой смолы | 124 |
| <i>Цвирко Л. Ю.</i> Повышение выхода гуминовых веществ из торфа | 131 |
| <i>Бида Л. А., Карбанович Л. Н., Кузьмина Н. Д., Левчук А. С., Плещанков И. Г., Соловьев В. Н., Фокина Г. И.</i> Оценка ресурса древесного топлива с загрязненных радионуклидами территорий Гомельской и Могилевской областей Беларуси | 136 |
| <i>Пищуха Е. А.</i> Особенности сжигания твердого биотоплива в топке с кипящим слоем промышленного масштаба | 145 |
| <i>Симонова В. В., Шатковский А. С., Вишневский В. Ю., Шендрик Т. Г.</i> Модификация смеси бурого угля с нефтеотходом как способ влияния на выход и качество жидких продуктов термолитиза | 155 |

| | |
|--|-----|
| <i>Потапов А. Д., Сеньющенкова И. М., Гудкова Е. А.</i> Геоэкологическое обоснование возможностей и перспектив использования пеллетного топлива в жилищно-коммунальном хозяйстве | 166 |
| <i>Утенкова Д. Б., Сидоренко А. Ю., Сеньков Г. М., Агабеков В. Е., Стрельцова Г. Д.</i> Изомеризационные превращения скипидара в присутствии модифицированного глауко-нитового катализатора | 173 |
| <i>Попов М. В., Першина Д. А., Кувшинов Г. Г.</i> Влияние температуры и давления на процесс разложения метана с образованием водорода и нановолокнистого углерода..... | 182 |
| <i>Столярчук И. Л., Долгих Л. Ю., Василенко И. В., Пятницкий Ю. И., Стрижак П. Е.</i> Получение водорода паровым риформингом этанола на ферритах | 186 |
| <i>Шрубок А. О., Грушова Е. И.</i> Пластификация тяжелых нефтяных остатков смолами пиролиза твердых горючих ископаемых | 197 |
| <i>Велиев М. Г., Салманов М. А., Шатинова М. И., Алиева С. Р., Бунятова Л. Н.</i> Переработка отходов производства глицерина химическими и микробиологическими методами | 203 |
| <i>Дудник А. Н., Стрижак П. Е., Синха А. К., Сингх Бхаван, Трипольский А. И., Соколовская И. С., Фаруки С. А.</i> Карбонизация твердых органических отходов с использованием никелевого и железного катализаторов | 211 |
| <i>Ложечник А. В., Макалун В. Н., Никончук А. Н.</i> Газотермическая технология получения топлив и химического сырья из органополимерных отходов | 225 |
| <i>Журавский Г. И., Градов А. С., Сусеков Е. С., Мартинов О. Г., Шаранда Н. С.</i> Топливо и сырье из изношенных шин | 238 |
| <i>Емельянова В. С., Мылтыкбаева Ж. К., Каирбеков Ж. К., Гаврилова Н. Н., Ратникова И. А., Айбасов Е. Ж., Шакиева Т. В., Байжомартов Б. Б.</i> Анаэробное сбраживание биомассы в присутствии метанобразующих бактерий и катализаторов..... | 246 |
| <i>Губин С. Д., Гараев А. Р., Лотфуллина Ф. Н.</i> Ветроэнергетическая установка с лопастью геликоидного типа | 258 |
| <i>Кулик М. И., Elbersen W., Poppens R., Крайсвитный П. А., Руй А. В.</i> Формирование фитомассы сортов проса прутьевидного как сырья для производства биотоплива..... | 264 |
| <i>Лукьянчук Н. Г., Руда М. В.</i> Эколого-экономические аспекты использования альтернативных источников энергии в энергоснабжении | 270 |

Научное издание

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ И ТОПЛИВА

Сборник научных трудов

Редактор *А. А. Баранова*

Художественный редактор *Т. Д. Царева*

Технический редактор *О. А. Толстая*

Компьютерная верстка *О. Н. Карпович*

Подписано в печать 25.06.2014. Формат 70×100^{1/16}. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 22,91. Уч.-изд. л. 17,2.

Тираж 150 экз. Заказ 120.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие

«Издательский дом «Беларуская навука».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/18 от 02.08.2013.

Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, Минск.