

А. З. Халитов, А. Н. Грачев, А. А. Макаров,  
В. Н. Башкиров

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДРЕВЕСНОЙ ПОДСТИЛОЧНОЙ МАССЫ

*Ключевые слова:* древесная подстилочная масса, химический состав, продукты термического разложения.

*Изучен химический состав жидких, твердых и газообразных продуктов термического разложения древесной подстилочной массы, определен состав продуктов термического разложения в зависимости от содержания древесины в древесной подстилочной массе.*

*Key words:* underlay wood mass, chemical composition, thermal decomposition products.

*The chemical composition of liquid, solid and gaseous products of thermal decomposition of wood litter mass, determined the composition of the thermal decomposition products depending on the content of wood in wood litter weight.*

В настоящее время все более актуальной становится задача переработки различных органических отходов с целью уменьшения пагубного влияния на окружающую среду. Вместе с тем, большое количество птицефабрик в России применяют не эффективную технологию переработки помета, смешанного с древесными опилками (отработанная древесная подстилочная масса). При этом места хранения данного вида отходов превращаются в потенциальные источники загрязнения почвы.

Существующие способы утилизации отработавшей технологический цикл древесной подстилочной массы в виде захоронения на полигонах, компостирования и сбраживания не позволяют решить проблему в полной мере [1]. Одной из наиболее перспективных технологий переработки отработанной древесной подстилочной массы с получением энергии и товарных продуктов является технология быстрого пиролиза. Процесс быстрого пиролиза представляет собой термическое разложение материала в отсутствие окислителя при относительно низких температурах (450 – 550 °С), высокой скорости нагрева (500 – 1000 °С/сек), и при незначительном времени пребывания продуктов в реакционном пространстве (до 2 – 3 с) [2]. В результате термического разложения органических материалов образуются углистый остаток и парогазовая смесь, которая впоследствии разделяется на жидкие продукты и неконденсируемый газ.

С целью оценки возможности эффективной переработки отработанной древесной подстилочной массы был проведен комплекс исследований по изучению состава и количественного выхода продуктов термического разложения.

Анализ молекулярного состава жидких продуктов быстрого пиролиза древесной подстилочной массы проводился на хромато-масс-спектрометре «TurboMassGold» фирмы «PerkinElmer» ионизацией электронным ударом. При этом использовалась капиллярная колонка «Elite – 5ms» длиной 30м и внутренним диаметром 0,2мм. Растворы продуктов пиролиза в диметилкетоне (ацетон) фильтровались через мембранный фильтр и вводились в инжектор хромато-масс-спектрометра.

Идентификация органических соединений проводилась с использованием библиотек масс-

спектров NIST и NbS. В результате анализа было идентифицировано более 300 веществ.

В таблице 1 приведен сравнительный анализ состава пиролизной жидкости, полученной при термическом разложении древесины и куриного помета. Так в пиролизной жидкости, полученной из куриного помета, содержание органических кислот превышает в 7 раз, а спиртов – в 4,2 раза, по сравнению с пиролизной жидкостью, полученной из древесины. При этом в пиролизной жидкости древесины содержание кетонов больше в 5,8 раз, фенолов – в 4,6 раз, эфиров – в 1,3 раза. Отличием состава пиролизной жидкости куриного помета от пиролизной жидкости древесины является также наличие азотсодержащих соединений (амиды, нитрил), что связано с разложением белковых соединений [3].

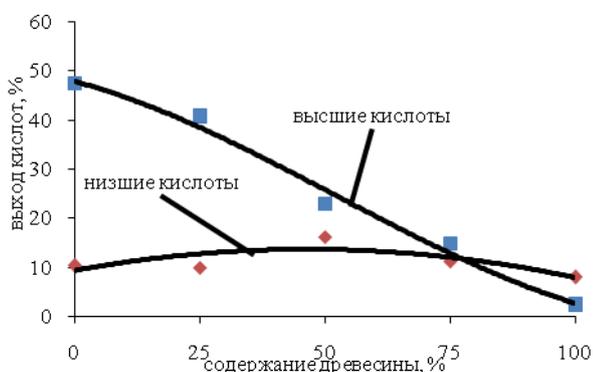
**Таблица 1 - Сравнительное содержание химических соединений пиролизной жидкости**

Химические соединения	Содержание, $Y_{др} - 100\%$	Содержание, $Y_{др} - 0\%$
кислоты	8,2	57,7
эфиры	3,1	2,4
спирты	1,3	5,5
кетоны	16,4	2,8
гетероциклические соединения	-	5,9
амиды	-	8
нитрил	-	0,6
альдегиды	9,8	-
моносахариды	9,7	-
ароматические углеводороды	32,3	6,6
изопропилиденацетон	-	4
циклопентен	-	2,8
нитрил	-	0,6
алканы	-	0,6
полициклические углеводороды	0,1	-
фураны	0,5	-
не идентифицировано	18,6	3,1

Необходимо отметить повышенный выход высших кислот при термическом разложении куриного помета по сравнению с результатами исследований зарубежных авторов [4, 5]. Высокое содержа-

ние высших кислот можно объяснить рядом возможных причин: избирательная конденсация высших кислот при термическом разложении, неполное испарение анализируемой пробы в испарителе хромато – массспектрометра, не линейная корреляция площади пика спектрограммы с истинной концентрацией компонента. Сопоставление других групп веществ с данными зарубежных исследователей [4] показали схожие результаты. Таким образом, результаты данных исследований могут быть использованы для качественной и количественной оценки состава пиролизной жидкости при изменении соотношения древесины и помета в отработанной древесной подстилочной массе.

Анализ выхода высших и низших кислот, представленный на рис. 1 показал, что с уменьшением содержания древесины в древесной подстилочной массе наблюдается увеличение содержания высших и незначительное низших кислот, что обусловлено наличием в древесине целлюлозы и гемицеллюлозы, которые разлагаются с образованием уксусной кислоты.



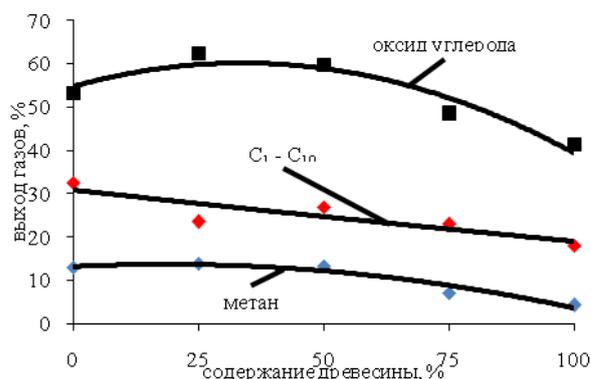
**Рис. 1 - Изменение концентраций высших и низших кислот пиролизной жидкости**

Для оценки состава смеси пиролизных конденсированных газов полученная газовая смесь анализировалась на хроматографе методом  $\text{CH}_4 + \text{CO}$  на колонке CaA. В результате установлено, что основными компонентами газовой смеси являются метан, оксид углерода, углеводороды  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  и в меньших количествах обнаружены бензол и толуол, которые по всей видимости присутствовали в газовых пробах в виде капельных аэрозолей.

Исследования содержания  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  в зависимости от концентрации древесины в древесной подстилочной массе, представленные на рис.2 показали, что при увеличении содержания древесины в древесной подстилочной массе наблюдается небольшое уменьшение концентрации метана с 12,9% до 4,2%, с одновременным уменьшением концентрации оксида углерода с 53,22% до 41,33%.

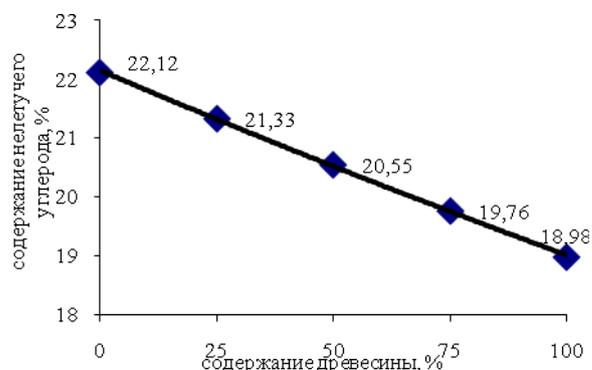
В то же время концентрация углеводородов ряда  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  понижается с 32,48% до 17,99% при уменьшении содержания древесины в древесной подстилочной массе от 0% до 100%. Содержание азотсодержащих соединений в газе не зафиксировано. Содержание азота в газах появляется при более высоких температурных уровнях процесса, что подтверждается зарубежными исследователями [5], по

данным которых аммиак и синильная кислота начинают появляться в продуктах разложения при температурах свыше 600 °С.



**Рис. 2 - Зависимость состава пиролизного газа от содержания древесины в древесной подстилочной массе**

Углистый остаток, получаемый при быстром пиролизе помета, обладает более высокой зольностью 23 – 47% по сравнению с древесиной 1 – 2%, что обусловлено более высоким содержанием неорганических веществ в составе помета. Щелочные и щелочноземельные металлы, особенно K и Ca оказывают каталитический эффект на процесс разложения помета и приводят к большему числу реакций декарбонилирования и дегидратации, формирующих углистый остаток, а также – к большему выходу углистого остатка по сравнению с пиролизной жидкостью. Данное предположение также подтверждается анализом зависимостей выходов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , описанных ранее [3]. Анализ содержания нелетучего углерода в продуктах разложения в зависимости от концентрации древесины в отработанной древесной подстилочной массе, представленный на рис. 3, показал незначительное увеличение нелетучего углерода по мере уменьшения содержания древесины в отработанной древесной подстилочной массе [6, 7, 8].



**Рис. 3 - Зависимость выхода нелетучего углерода от содержания древесины в древесной подстилочной массе**

Проведенные исследования состава и количественного выхода продуктов быстрого пиролиза отработанной древесной подстилочной массы пока-

зали эффективность предлагаемого метода утилизации и были использованы при разработке промышленной схемы утилизации древесной подстилочной массы [9].

### Литература

1. Халитов, А.З. Исследование кинетики термического разложения древесной подстилочной массы. Вестник Казанского технологического университета: Т. 16. № 14; М-во образ.и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. - Казань: Изд-во КНИТУ, 2013. – 108-110с.
2. Гильфанов, М.Ф. Исследование термохимического метода переработки органических отходов агропромышленного комплекса, деревообрабатывающей и лесной промышленности. Вестник Казанского технологического университета: Т. 15. № 18; М-во образ.и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. - Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 66-69с.
3. Халитов, А.З., Технология производства и переработки древесной подстилочной массы из низкотоварной древесины: Дис. ... канд. тех. Наук. – Казань, 2013. - 177 с.
4. Schnitzer, Morris I.; Monreal, Carlos M.; Facey, Glenn A.; Fransham, Peter B.(2007). The conversion of chicken manure to biooil by fast pyrolysis I. Analyses of chicken manure, biooils and char by <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR and FTIR spectrophotometry. Journal of Environmental Science and Health Part B 42, 71–77.
5. NiiOfei D. Mante. «Influence of wood on the pyrolysis of poultry litter» 2008, 172.
6. ГОСТ 2408.1-95 Топливо твердое. Методы определения углерода и водорода.
7. Забелкин, С.А. Использование жидких продуктов быстрого пиролиза при производстве фенолоформальдегидных смол / С.А. Забелкин, А.З. Халитов, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров // Новые технологии в промышленности, науке и образовании: научно-методический сборник / под общей редакцией И.П. Белова. – Оренбург : Изд-во ООО «Золотой Кардинал», 2011. – С. 524.
8. Забелкин, С.А. Использование пиролизной жидкости при производстве смолы древесной омыленной / С.А. Забелкин, А.З. Халитов, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров // Актуальные проблемы органической химии: материалы Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодёжи; Федеральное Агентство по образованию, Казанской государственной технологический университет. – Казань: КГТУ, 2010. – С. 195.
9. Пат. № 2443761. РФ, МПК С10L. Способ переработки птичьего помета / В.Н. Башкиров, А.Н. Грачев, Д.В. Башкиров, С.А. Забелкин, А.А. Макаров, Д.В. Тунцев, Р.Г. Хисматов, А.З. Халитов, Л.Н. Герке, А.В. Князева; патентообладатель ООО «Химтех». - №2010109221/05. заявл. 15.03.2010, опубл. 27.02.2012, Бюл. №6.

---

**А. З. Халитов** – канд. техн. наук, асс. каф. химической технологии древесины КНИТУ, [ajdar-khalitov@rambler.ru](mailto:ajdar-khalitov@rambler.ru); **А. Н. Грачев** – д-р техн. наук, проф. той же кафедры, [energolesprom@gmail.com](mailto:energolesprom@gmail.com); **А.А. Макаров** – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, [smakarov86@gmail.com](mailto:smakarov86@gmail.com); **В. Н. Башкиров** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химической технологии древесины КНИТУ.

**A. Z. Khalitov** - Academic degree Candidate of Technical Sciences, Academic status associate professor, Chair of "Chemical technology of wood" KNRTU, [ajdar-khalitov@rambler.ru](mailto:ajdar-khalitov@rambler.ru); **A. N. Grachev** - Academic degree Doctor of Engineering, Academic status professor, Chair of "Chemical technology of wood" KNRTU, [energolesprom@gmail.com](mailto:energolesprom@gmail.com); **A. A. Makarov** - Academic degree Candidate of Technical Sciences, Academic status associate professor, Chair of "Chemical technology of wood" KNRTU, [smakarov86@gmail.com](mailto:smakarov86@gmail.com); **V.N. Bashkirov** - Academic degree Doctor of Engineering, Academic status professor, Chair of "Chemical technology of wood" KNRTU.