

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 технологической 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 °C), высокой скорости нагрева (500 - 1000 °C/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, Удр - 100% Содержание, Удр - 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 содержание высших кислот можно объяснить рядом возможных причин: избирательная конденсация высших кислот при термическом разложении, неполное испарение анализируемой пробы в испарителе хромато - масспектрометра, 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 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 неконденсированных 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 CO , 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 выше 600 °C. 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 К и Са оказывают каталитический эффект на процесс разложения помета и приводят к большему числу реакций декарбоксилирования и дегидратации, формирующих углистый остаток, а также - к большему выходу углистого остатка по сравнению с пиролизной жидкостью. Данное предположение также подтверждается анализом зависимостей выходов CO_2 и H_2O , 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 показали эффективность предлагаемого метода утилизации и были использованы при разработке промышленной схемы утилизации древесной подстилочной массы [9].