

ШЫРАЛЖЫН (ARTEMISIA DRACUNCULUS L – ПОЛЫНЬ-ЭСТРАГОН) - АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ОРГАНИЧЕСКОГО И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

*Сарымсаков Ш., Байзакова Г. Л., Камбарова Г. Б.
Институт химии и химической технологии НАН КР, Бишкек, Кыргызская Республика*

ŠYRALŽYN (ARTEMISIA DRACUNCULUS L. - A WORMWOOD, TARRAGON) ALTERNATIVE SOURCE OF ORGANIC AND ENERGY RAW MATERIALS

*Sarymsakov S.S, Bajzakova G. L., Kambarova G. B.
Institute of chemistry and chemical technology of the NAS KR, Bishkek, Kyrgyz Republic*

Изучен химический состав продуктов разложения стебельной части Шыралжына и даны рекомендации по их использованию.

В последнее время в связи с ограниченностью запасов нефти и природного горючего газа и их истощением во всем мире стали придавать большое значение биомассе растений как альтернативному источнику химического и энергетического сырья. Во многих странах, особенно во Франции и США, форсированными темпами стали развиваться исследования в области химической переработки биомассы растительного сырья [1].

Кыргызстан, как аграрная страна, располагает богатейшими ресурсами ежегодно возобновляемого растительного сырья, которые пока не находят соответствующего применения. К ним относятся вторичные продукты сельского хозяйства: стебли табака и хлопчатника, кукурузные кочерыжки и стебли, солома зерновых культур, лузга и стебли подсолнечника, шелуха риса, косточки и выжимки плодов и др. Помимо сельхоз культур на территории республики произрастают в широком масштабе дикорастущие, сорные растения, которые засоряют и уменьшают урожайность посевов и травостоя горных пастбищ. Одним из представителей, которых является дикорастущее широко распространенное, ежегодно возобновляемое сорное растение Шыралжын (*Artemisia Dracunculus L* – полынь - эстрагон), ранее используемое как бытовое топливо.

Для исследования использовали биомассу наземной части растения. Из нее готовилось три вида образца: общая масса Шыралжына (ОМШ), стебельная часть Шыралжына (СТШ) и зёрнышки с листьями (ЗЛШ), которые подвергали анализу в соответствии с существующими методами [2].

Основным показателем биомассы растений как химического и энергетического сырья является их химический состав. Из данных в табл.1 видно, что исследуемые образцы биомассы Шыралжына по многим показателям идентичны древесине березы.

Стебли Шыралжына по техническому (зола, влага, летучие вещества и битумы) и элементному составу (С, Н, N, S, O) не уступают таким же показателям древесины ствола березы (СТБ). Следовательно, СТШ вполне могут стать альтернативным сырьем для получения органического и энергетического сырья.

Кроме того, как видно из рис.1, теплотворная способность СТШ находится на уровне с СТБ и незначительно уступают торфу (Т) и бурому углю (БУ).

Одним из основных путей переработки растительного сырья является пиролиз.

В результате термического разложения без доступа воздуха из СТШ образуется 4 вида продуктов: твердый остаток (карбонизат), жидкий конденсат, состоящий из смолы и пирогенетической воды, а также многокомпонентный газ, представляющий интерес в качестве химического и энергетического сырья.

Таблица 1. Химический и технический состав биомассы Шыралжына, древесины березы, торфа и бурого угля

Наименование исследуемого образца	Элементный состав, % на daf					Содержание масс. %				Теплота сгорания, Q ^{daf}	
	C	H	N	S	O	W ^a	A ^d	V _c ^d	B _c ^d	Ккал/кг	МДж/кг
ОМШ	47,51	6,57	1,31	0,9	43,70	7,72	3,81	76,20	3,96	5621	23,52
СТШ	50,65	6,25	0,80	0,6	41,70	7,41	1,56	77,81	1,38	5787	24,21
ЗЛШ	46,56	6,65	1,45	0,97	44,13	7,67	7,15	74,29	6,85	5567	23,29
СТБ	50,61	6,23	1,12	-	42,04	7,95	1,26	77,91	1,45	5778	24,18
ВБ	51,03	6,97	1,07	-	40,69	7,44	2,56	76,95	-	5833	24,41
ЛБ	57,97	4,72	1,19	-	45,98	6,51	7,11	74,96	-	5602	23,44
Торф	58,3	6,18	3,5	-	32,02	9,2	9,35	63,5	2,00	6324	26,46
БУ	63,2	6,04	-	1,56	29,26	11,0	12	39,3	0,78	6739	28,20

Таблица 2. Выход продуктов пиролиза СТШ и СТБ

Температура процесса, °С	Выход продуктов, % на сухую массу							
	Карбонизат из		Смола из		Пирогенетическая вода из		Газ + потери из	
	СТШ	СТБ	СТШ	СТБ	СТШ	СТБ	СТШ	СТБ
200	68,06	78,21	3,87	1,93	17,59	14,98	10,48	5,69
250	56,12	73,04	5,60	4,81	24,03	-	14,25	9,82
300	45,95	63,5	9,49	7,7	27,43	21,42	16,13	12,73
350	37,41	43,2	11,51	12,2	33,95	27,69	17,13	14,91
400	32,48	39,3	15,67	14,9	33,78	29,50	18,59	16,70
500	29,91	31,80	17,25	16,3	33,96	33,81	19,08	17,91
600	28,65	29,8	17,58	17,60	34,05	34,01	20,01	18,52
700	27,25	28,0	18,19	18,12	34,29	34,3	20,51	19,35
800	26,79	27,2	18,47	18,21	34,06	34,2	20,45	19,81

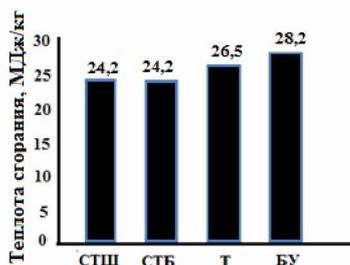


Рис. 1. Теплота сгорания образцов СТШ, СТБ, торфа и бурого угля

Пиролиз СТШ, как и СТБ, проводили при температуре 200-800⁰С со скоростью подъема температуры 10⁰С/мин в лабораторном пиролизаторе с улавливанием и замером продуктов разложения. Выход продуктов разложения СТШ и СТБ в зависимости от конечной температуры приведен в табл.2. Из данных табл.2 следует, что разложение СТШ начинается при более низкой температуре, чем СТБ. Так при температуре 200⁰С выход карбонизата из СТШ составил 68,06%, в то время как из СТБ - 78,21%. Однако, при росте температуры пиролиза, выходы карбонизатов из СТШ и СТБ постепенно выравниваются и при 400⁰С показатели достигают равного значения, а при дальнейшем росте температуры остаются одинаковыми.

Выход пирогенетической воды также растет до температуры 350-400⁰С, а затем остается почти на том же уровне. По-видимому, выделение легко летучих веществ и расщепление периферийных кислородсодержащих групп в основном заканчивается в пределах этих температур.

Объем образующегося газа из СТШ растет с повышением температуры и при конечной температуре 800⁰С достигает 20,50% на сухую массу.

Выход продуктов разложения СТШ при пиролизе находится в тех же пределах, что и СТБ, поэтому СТШ вполне могут стать исходным сырьем для производства углеродных адсорбентов и малозольных высококарбонизованных восстановителей.

К числу основных продуктов пиролиза СТШ относится карбонизат, представляющий собой высокообуглероженный углеродный материал, который может быть использован как малозольный продукт в производстве углеродных адсорбентов, восстановителей железных руд и при получении технического кремния, ацетилена, водорода и др. (табл.3).

Таблица 3. Изменение выхода и химического состава карбонизатов из СТШ в зависимости от конечной температуры пиролиза

Температура процесса, ⁰ С	Выход карбонизатов, %	Технический состав, %			Элементный состав, % daf			
		W ^a	A ^d	V ^{daf}	С	Н	N	О
Исходный СТШ	100	7,41	1,56	78,78	30,65	6,25	0,75	42,32
200	68,06	3,97	2,29	53,70	68,56	5,19	0,58	25,67
250	56,12	4,62	2,78	48,35	71,32	4,96	0,30	23,42
300	45,95	4,52	3,41	35,40	74,46	4,78	0,15	20,61
350	37,41	4,51	4,17	27,61	78,18	4,62	0,11	16,80
400	32,48	3,98	4,39	22,42	80,65	4,51	0,00	14,84
500	29,91	4,83	5,13	14,79	88,85	3,94	0,00	7,11
600	28,65	5,02	5,44	12,85	92,85	3,13	0,00	4,02
700	27,25	5,87	5,71	12,35	95,73	1,88	0,00	2,39
800	26,79	5,88	5,83	10,42	96,99	1,35	0,00	1,75

В статье приведены экспериментальные работы по созданию топливных суспензий (ТС) с использованием в качестве дисперсной фазы карбонизатов, образующихся в процессе пиролиза СТШ, а в качестве дисперсной среды – мазута М100, используемого в нашей республике в тепловых агрегатах.

Таблица 4. Характеристика исходного сырья и ТС с 20% твердой фазой (карбонизатом)

Исходные компоненты ТС	Характеристика исходного сырья				Характеристика ТС с 20% твердой фазы				понижение тепло-творной способности мазута после введение 20% твердого вещества, %
	W ^a , %	A ^d , %	S, %	Q _т , МДж/кг	W ^a , %	A ^d , %	S, %	Q _т , МДж/кг	
Мазут М100	0,9	0,05	1,5	39,7	0,9	0,05	1,5	39,7	
Торф	13,3	10,0	1,25	17,4	2,0	2,6	1,25	26,46	10,33
Древесный уголь	6,81	6,7	-	32,7	1,41	1,39	1,23	38,3	3,53
Карбонизат	5,02	5,44	-	34,9	1,04	1,18	1,2	38,6	2,77
Смола	-	0,12	-	35,07	-	-	-	-	-

Характеристика исходного сырья и ТС приведена в табл.4, где видно, что влажность и зольность карбонизата из СТШ ниже, чем торфа и древесного угля, а теплота сгорания выше (древесного угля на 6,67%, а торфа в 2 раза). Теплотворная способность мазута М100 при введении в его состав 20% карбонизата понижается на 2,77%.

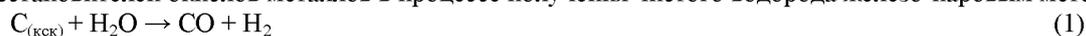
Вязкость условная (ВУ) мазута М100 при температуре 80⁰С при введении в его состав 20% карбонизата остается на уровне исходного сырья (16,0 и 15,0 ВУ), незначительно повышается температура вспышки от 110 до 138⁰С. Такое повышение не оказывает влияния на их использование в котлоагрегатах.

Таким образом, карбонизаты, образующиеся из СТШ при температуре пиролиза 600⁰С, вполне могут быть рекомендованы в качестве дисперсной фазы для приготовления ТС на основе мазута М100, что позволит сократить расходы последнего на 20%.

Теплосети Кыргызстана используют около 70 тыс. тонн мазута в год, по цене от 19 до 21 тыс. сом за тонну. В среднем годовой расход по республике составит в денежном выражении 14 млрд. сомов. При введении в состав мазута М100 20% карбонизата (14000т) по цене 10 тыс. сом за тонну, экономический эффект по республике составит 2,5 млрд. сом в год.

Выход смолы из СТШ растет постепенно и при 800⁰С достигает своего максимума – 18,5%. Основная доля смолы из СТШ (68,3%) представлена фенолами. Поэтому смола, образующаяся в процессе пиролиза, может быть использована в качестве сырья для получения фенолов, находящих широкое применение в производстве фенолформальдегидных смол, пластических масс, лекарственных средств, различных красителей.

Смола из СТШ нами использована для создания карбонизат–смолистых композиций (КСК). КСК, созданная на основе высокообуглероженного (С-96,90%), малозольного (А^d - 5,8%) и высококалорийного (31,86 МДж/кг) углеродного материала карбонизата, в виде окатышей найдет широкое применение в качестве восстановителей окислов металлов в процессе получения чистого водорода железо-паровым методом:



Как видно из формулы (1) КСК могут найти применение еще и в получении синтез-газа для осуществления реакции Фишера-Тропша с получением углеводородов.

Помимо твердого продукта и жидкого конденсата в процессе пиролиза СТШ образуется многокомпонентный газ, количество его в пересчете на сухое вещество при 800⁰С достигает 20%. Результаты изучения качественного и количественного состава газа, в зависимости от температуры пиролиза, приведены в табл. 5.

Таблица 5. Изменение выхода химического состава и теплотворной способности газов из СТШ в зависимости от конечной температуры пиролиза.

Температура пиролиза, ⁰ С	Выход газа, см ³ /100г	Химический состав, объем. %					Теплотворная способность 1м ³ газа	
		CO ₂	CO	CH ₄	C _n H _m	H ₂	К Кал	МДж
200	480	78,9	21,1	-	-	-	642	2,68
300	5450	68,3	31,7	-	-	-	965	4,04
400	9350	51,2	35,5	10,0	0,9	2,4	2246	9,40
500	12780	43,5	37,9	13,4	1,9	3,3	2826	11,82
600	14200	36,8	32,4	14,7	2,9	13,2	3239	13,55
700	16230	31,6	29,4	20,0	4,8	14,2	3980	16,65
800	17000	27,9	27,6	22,0	6,7	15,8	4458	18,65

Как показывают данные в табл.5, с ростом температуры пиролиза общий выход газов возрастает, одновременно изменяется их химический состав. Так если в начальном периоде состав газа исключительно состоит из оксидов углерода, то с ростом температуры выше 300⁰С в составе газа появляются предельные и непредельные углеводороды, водород и растет их содержание, благодаря этому, повышается их теплота сгорания и при конечной температуре 800⁰С достигает до 18,65 МДж/кг. Это относительно высокий показатель, который превышает более чем в 3 раза теплоту сгорания газов, образующихся в процессе газификации углей с воздушным дутьем, т. е. генераторного газа (5,6 МДж/кг) [3].

Газы, образующиеся до 300⁰С, состоят из оксидов углерода CO₂ - 68,3% и CO-31,7%. Диоксид углерода оказывает отрицательное влияние на теплоту сгорания общего объема газов, а также снижению эмиссии CO₂ в окружающую среду. Учитывая эти обстоятельства, нами осуществлен сбор газов из СТШ, образующихся до 300⁰С, в отдельную емкость с последующим их использованием в качестве окислителя при активации карбонизатов с получением активированного угля (АУ) с высокой сорбционной активностью.

В этом процессе диоксид углерода восстанавливается до моно оксида углерода, который согласно работам [4,5] станет исходным сырьем для осуществления синтеза органических соединений по новому способу (альтернативному способу Фишера–Тропша) в следующей последовательности:



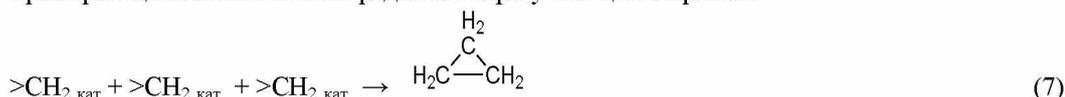
Взаимодействие моно оксида углерода и водяного пара на катализаторе с образованием метиленовой группы, служащей очагом синтеза органических соединений:



Следующим этапом синтеза является рост углеводородной цепи, т.е. димеризация адсорбированного на катализаторе метиленового радикала с образованием этилена:



Тримеризацией метиленового радикала образуется циклопропан:



Циклопропан быстро изомеризуется в пропилен, при присоединении к последнему радикала (>CH₂) образуется α-бутилен (CH₂=CH-CH₂-CH₃) и т.д.

Таким образом, использование газов из СТП, образующихся до 300⁰С, для активации карбонизатов позволило: снизить степень обгара карбонизатов от 65,7% до 25,5%, увеличить выходы АУ от 24,5% до 75,3%; восстановить балластный компонент газовой смеси CO₂ в СО, находящий применение в новом методе синтеза органических соединений.

Стебельная часть Шыралжына вполне может стать альтернативным источником химического и энергетического сырья.

Литература

1. Локтев С.М. Отчет о командировке во Францию. АН СССР, Москва, 1989. 17 с.
2. Оболенская А.В. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. Изд-во «Лесная промышленность». Москва, 1965. 411 с.
3. Маковецкий П.О. Бурые угли и продукты их термического разложения. Изд-во «Наукова Думка». Киев, 1964. 180 с.
4. Богданов И.Ф., Гребенщиков Г.В., Костомарова М.А. и др. Новый метод синтеза органических соединений из окиси углерода и водяного пара. Химическая технология переработки топлив. Изд-во «Наука». Москва, 1965.
5. Интернет новости. Синтез метанола//Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2011. Т.12. №3

УДК (47). С.221-225.

УГЛИ МИН-КУШСКОЙ ГРУППЫ, ИХ МОДИФИКАЦИЯ, ПИРОЛИЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРОДУКТОВ

*Литвиненко Т.А., Камбарова Г.Б., Сарымсаков Ш.С., Кенчи кызы Элита
Институт химии и химической технологии НАН КР, Бишкек, Кыргызская Республика*

COAL MINE-KUŠSKOJ GROUPS, THEIR MODIFICATION, PYROLYSIS AND STUDYING THE PROPERTIES OF FORMED PRODUCTS

*Litvinenko T.A., Kambarova G.B., Sarymsakov S.S., Kenchigizi Elita
Institute of chemistry and chemical technology of the NAS KR, Bishkek, Kyrgyz Republic
gulnara_kambarova@mail.ru*

В статье приводятся данные по физико-химической характеристике углей Мин-Кушской группы и по модификации их органической массы с применением неорганических реагентов.

В связи с истощением запасов нефти и природного газа перед учеными всего мира остро встал вопрос нахождения такого сырья, которое могло бы стать альтернативным источником получения ряда ценных химических продуктов. По мнению многих исследователей [1,2], таким сырьем должен стать уголь, благодаря своей уникальной структуре и свойствам.

По запасам угля Кыргызстан занимает одно из приоритетных мест среди стран СНГ и республик Средней Азии. На 40 угольных месторождениях, залегающих на территории республики, сосредоточено более 24,4 млрд. тонн разнообразных марок угля, среди которых на долю бурых углей приходится около 80%.

В этом процессе диоксид углерода восстанавливается до моно оксида углерода, который согласно работам [4,5] станет исходным сырьем для осуществления синтеза органических соединений по новому способу (альтернативному способу Фишера–Тропша) в следующей последовательности:



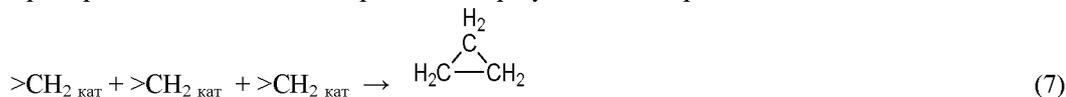
Взаимодействие моно оксида углерода и водяного пара на катализаторе с образованием метиленовой группы, служащей очагом синтеза органических соединений:



Следующим этапом синтеза является рост углеводородной цепи, т.е. димеризация адсорбированного на катализаторе метиленового радикала с образованием этилена:



Тримеризацией метиленового радикала образуется циклопропан:



Циклопропан быстро изомеризуется в пропилен, при присоединении к последнему радикала ($>\text{CH}_2$) образуется α -бутилен ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) и т.д.

Таким образом, использование газов из СТШ, образующихся до 300°C , для активации карбонизатов позволило: снизить степень обгара карбонизатов от 65,7% до 25,5%, увеличить выходы АУ от 24,5% до 75,3%; восстановить балластный компонент газовой смеси CO_2 в CO , находящий применение в новом методе синтеза органических соединений.

Стебельная часть Шыралжына вполне может стать альтернативным источником химического и энергетического сырья.

Литература

1. Локтев С.М. Отчет о командировке во Францию. АН СССР, Москва, 1989. 17 с.
2. Оболенская А.В. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. Изд-во «Лесная промышленность». Москва, 1965. 411 с.
3. Маковецкий П.О. Бурые угли и продукты их термического разложения. Изд-во «Наукова Думка». Киев, 1964. 180 с.
4. Богданов И.Ф., Гребенщиков Г.В., Костомарова М.А. и др. Новый метод синтеза органических соединений из окиси углерода и водяного пара. Химическая технология переработки топлив. Изд-во «Наука». Москва, 1965.
5. Интернет новости. Синтез метанола//Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2011. Т.12. №3