### НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

**КЫРГЫЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**им. И. РАЗЗАКОВА**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

**КЫРГЫЗСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**им. Ж.БАЛАСАГЫНА**

Межведомственный диссертационный совет Д.02.15.506

**На правах рукописи**

УДК632.51:547.913(575.2)(043.3)

**БАЙЗАКОВА ГУЛЬМИРА ЛЕСБЕКОВНА**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БИОМАССЫ**

**ШЫРАЛЖЫНА (ARTEMISIA DRACUNCULUS – L) И ПРОДУКТОВ ЕГО ПИРОЛИЗА**

Специальность: 02.00.03 – органическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Бишкек-2016**



Работа выполнена в лаборатории биофизической химии Института химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики

**Научный руководитель:** кандидат химических наук,

старший научный сотрудник

Сарымсаков Шайдылда

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, доцент

Зарипова Анар Аскарбековна

кандидат химических наук, доцент

Бабеков Анарбай Ураимович

**Ведущая организация:** КазНУ им. аль–Фараби (г. Алматы).

Защита диссертации состоится «28» января 2016 года в 13.00 часов на заседании межведомственного диссертационного совета Д. 02.15.506 при Институте химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики, Кыргызском Государственном Техническом Университете им. И. Раззакова МОиН КР и Кыргызском Национальном Университете им. Ж. Баласагына МОиН КР по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке КГТУ им. И. Раззакова по адресу: 720044, г. Бишкек, пр. Мира, 66.

Автореферат разослан “ 23” декабря 2015 года.

Ученый секретарь межведомственного

диссертационного совета,

кандидат химических наук,

старший научный сотрудник Ахматова Ж.Т.

**Общая характеристика работы**

**Актуальность темы диссертации**. В связи с ограниченностью запасов нефти и природного горючего газа и их истощением во всем мире стали придавать большое значение биомассе растительного сырья, как альтернативного источника химического и энергетического сырья. Во многих странах, особенно во Франции и США, форсированными темпами стали развиваться исследования в области химической переработки биомассы растительного сырья, мировые запасы которой оцениваются миллиардами тонн, и она к тому же относится к ежегодно возобновляемому источнику сырья. Согласно дорожной карте США по технологиям переработки биомассы, составленной рядом научных и промышленных экспертов, а также представителями правительственных агентств США [Максимов А.А, и др. 2010. Kamm В., Gruber P.R., 2006], предполагается, что к 2030 году 25% химической продукции и 23% энергетических топлив этой страны будет произведено из биомассы растительного сырья.

Кыргызстан располагает богатейшими ресурсами ежегодно возобновляемого растительного сырья, которое пока не находит соответствующего применения. Только сельское хозяйство Республики может ежегодно давать миллионы тонн растительного сырья для химической и энергетической переработки׃ стебли табака и хлопчатника, кукурузные кочерыжки и стебли, солома зерновых культур, лузга и стебли подсолнечника, шелуха риса, косточки и выжимки плодов и др [Определитель растений Киргизской ССР, 1965]. Эти вторичные продукты сельского хозяйства частично находят применение в сельской местности в качестве бытового топлива и корма для домашнего скота.

Помимо сельхозкультур на территории республики произрастают в большом количестве дикорастущие, сорные растения, которые засоряют и уменьшают урожайность посевов и травостоя горных пастбищ. Эти сорные растения, одним из представителей которых является Шыралжын (Artemisia Dracunculus-L – полынь-эстрагон), не находят квалифицированного применения. Поэтому исследование химического состава и поиск рациональных путей их применения является актуальной задачей современности, в особенности для Кыргызстана, не имеющего достаточного количества запасов нефти и природного горючего газа.

**Связь темы диссертации с научно- исследовательскими работами**

Работа выполнена в лаборатории биофизической химии ИХиХТ НАН КР по проекту «Химико-технологическая характеристика углей месторождений Кыргызстана и разработка способов получения из них химических продуктов и углеродных материалов» (№гос. регистрации 0003939, 2006-2010 гг. и №0006132, 2011-2015 гг.) и по проекту «Получение активированного угля из местного растительного сырья» (совместно с КГУ им. И. Арабаева, № гос. регистрации 0002622).

**Цель и задачи исследования**. Цель – изучение химического состава и технологических свойств биомассы дикорастущего и широкораспространенного сорного растения Шыралжын (Artemisia Dracunculus-L – полынь - эстрагон), а также поиск путей их рационального использования. Для выполнения этой цели необходимо было решить следующие задачи׃

- исследование химического, технического и группового состава биомассы Шыралжына в сопоставлении с составом древесины ствола березы, из которой в настоящее время в промышленном масштабе получают активированные угли (АУ) высокого качества и химические продукты;

- поиск путей использования отдельных частей биомассы Шыралжына, исходя из их химического состава;

- проведение пиролиза (карбонизации) стеблей Шыралжына (СТШ) при различных температурах (200 – 800оС) без доступа воздуха и изучение химического состава и физических свойств образующихся продуктов;

- исследование свойств карбонизатов из СТШ, образующихся при различных температурных режимах, и их испытание в качестве углеродного сорбента для улавливания вредных газовых выбросов и очистки сточных вод;

- проведение активации карбонизатов водяным паром с получением активированных углей (АУ) с высокой сорбционной активностью и изучение их качественных показателей в сравнении с показателями известных промышленных марок АУ;

- усовершенствование способа активации карбонизатов, позволяющего снизить степень обгара и увеличить выход АУ с улучшенными качественными показателями;

- изучение химического состава смол и газов из СТШ, образующихся при различной конечной температуре пиролиза с разработкой рекомендаций по их использованию в отраслях промышленности.

**Научная новизна работы.** Впервые исследован химический, технический и групповой состав биомассы растения Шыралжын с позиций определения рациональных путей их использования.

В биомассе Шыралжына, состоящей из листьев с зернышками (ЗЛШ), установлен высокий выход водорастворимых легко гидролизуемых веществ (22,2%) и жировых компонентов (14,2%), что позволило рекомендовать их в качестве корма для домашних животных.

Определено, что СТШ по химическому, техническому, групповому составу и теплоте сгорания идентичны составу древесины ствола березы (СБ), из которого в настоящее время в промышленном масштабе производят активированные угли (АУ) высокого качества, и потому СТШ могут быть

рекомендованы в качестве исходного сырья для получения из них АУ и других химических соединений [Никитин Н.И., 1972].

Показано, что в процессе пиролиза из СТШ получаются высокообуглероженные карбонизаты. Разработан новый способ активации карбонизатов из СТШ путем их предварительного насыщения водой и быстрым нагревом (тепловой удар) при температуре 820оС, что позволило снизить степень обгара с 70,4% до 25,47%, увеличить выход АУ с 23% до 74,53% и повысить сорбционную активность АУ [ Патент КР № 869 от 28.04.2006].

Найден путь использования газов, образующихся в процессе пиролиза СТШ до температуры 300оС, состоящих из СО2 (68%) и СО (32%), в качестве активизирующего агента карбонизатов, что также позволило снизить степень обгара и увеличить выход АУ с улучшенной сорбционной активностью, а также снизить парниковое воздействие СО2 и повысить теплоту сгорания газовой смеси за счет увеличения в них доли СО и снижения доли СО2. Рекомендовано использовать газы, образующиеся в процессе активации карбонизатов с высоким содержанием СО (96,6%), для синтеза углеводородов как альтернативного пути синтеза органических соединений по способу Фишера-Тропша.

**Практическая значимость полученных результатов.** Впервые полученные результаты по исследованию химического состава и технологических свойств биомассы растения Шыралжын и продуктов образующихся из них в процессе пиролиза можно рекомендовать для практического использования:

-***Карбонизаты*** (твердые остатки) в качестве исходного сырья для производства АУ с высокой адсорбционной активностью; высокообуглероженного и малозольного углеродного восстановителя; для создания высококалорийной (38,6 МДж/кг) топливной суспензии (ТС); для составления карбонизат – смолистой композиции, как восстановителя оксидов металлов при получении чистого водорода железо-паровым методом;

- ***Смолу***, основную долю которой составляют фенолы (61,67%), для производства фенолов; фракцию смолы, выкипающую до 280оС, для производства ГСМ; фракции, выкипающие выше 280оС – как пастообразователь при гидрогенизации углей с получением СЖТ и как связующее вещество в производстве угольных брикетов и ДСП.

***- Газы,*** образующиеся до 300оС, могут быть использованы в качестве активирующего агента при активации карбонизатов; газы, выделяющиеся выше 300оС, как сырье для синтеза органических соединений и как высококалорийное (25,55 МДж/м3) энергетическое топливо.

**- *Биомассу,*** состоящую из листьев и зернышек, в качестве корма для домашних животных.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту**.

- Впервые полученные результаты по изучению химико-технологических характеристик биомассы Шыралжын, позволили рассматривать растения как

альтернативный источник химического и энергетического сырья.

- Установленный факт высокого содержания (22,2%) водорастворимых (легкогидролизуемых) веществ и жиров (14,2%) в биомассе Шыралжына, состоящей из листьев и зернышек.

- Полученные данные о том, что стебли Шыралжына по элементному, техническому, групповому составу и теплотворной способности идентичны таким показателям для ствольной части древесины березы.

- Разработанный новый способ активации карбонизатов из СТШ, приводящий к снижению степени обгара и увеличению выхода АУ с улучшенной адсорбционной активностью.

- Предполагаемый механизм образования карбонизатов из СТШ с конденсировано-ароматическими структурами, высокой степенью ароматичности и рост содержания атомов ароматического и снижение атомов алифатического углерода подтвержден расчетным путем по формулам, предложенными [Юркевич Я. и Росиньский С., 1973, Бычов М.И., 2012].

- Установленный результат о пригодности карбонизатов из СТШ для улавливания вредных веществ (Cl2, Br2, SO2, NH3) из газовых выбросов.

- Усовершенствованный способ активации карбонизатов с использованием в качестве активизирующего агента газовой смеси, образующейся в процессе пиролиза СТШ до 300о С, позволяющий очистить и раскрыть микро- и мезопоры карбонизатов и получить АУ с высокой сорбционной активностью, восстановить балластный компонент газа СО2 до СО и поднять теплотворную способность общего объема газовой смеси до 25,55 МДж/м3, а монооксид углерода рекомендовать как сырье для синтеза органических соединений по новому способу, - альтернативному способу Фишера - Тропша.

- Результаты исследований по установлению влияния температуры процесса пиролиза на выход и физико-химические характеристики карбонизатов из СТШ.

- Изменение свойств АУ из карбонизатов СТШ в зависимости от степени обгара.

- Разработанная технологическая схема переработки биомассы Шыралжына (схема 1).

- Материальный баланс распределения биомассы Шыралжына по конечным видам продуктов (рис. 6).

**Личный вклад соискателя.** Автором диссертации проведен анализ научной литературы по исследованию биомассы различных растений как альтернативного источника химического и энергетического сырья. Показано, что в ближайшем будущем, в связи с истощением запасов нефти и горючих газов, биомасса растительного сырья станет одним из основных источников сырья для химической и энергетической промышленности.

Проведены экспериментальные работы по анализу исходного сырья и продуктов, образующихся в процессе пиролиза из СТШ. Обсуждены и интерпретированы результаты экспериментальных работ, которые оформлены в виде научных статей, патента и данной диссертации.

Разработаны и усовершенствованы методы активации карбонизатов с получением АУ с высокой адсорбционной активностью.

**Апробация результатов диссертации**. Материалы диссертационной работы докладывались на: Международной научно - практической конференции (КАУ им К. И. Скрябина, г Бишкек, 2003 г.); Международной конференции «Современные достижения естественных наук в решении проблем повышения биопродуктивности горных экосистем», посвященной 80-летнему юбилею Заслуженного деятеля науки КР Токтосунова А.Т. ( КНУ им. Ж. Баласагына, г. Бишкек, 2010 г.); Научно – практической конференции «Химия. Химическая технология. Проблемы и перспективы» (КНУ им. Ж. Баласагына, г. Бишкек, 2010 г.); Научно-Технической конференции «Проблемы комплексного использования энергетических ресурсов Кыргызстана» (КГТУ им И. Раззакова, г. Бишкек, 2013 г), Выставке НАН КР (Бишкек, 2013 г.), Международной научно - практической конференции «Технология комплексной переработки углеводородного сырья», посвященной 70-летию профессора Ж. К. Кайырбекова (КазНУ им. аль-Фараби, 2014 г).

**Публикации.** Основное содержание диссертационной работы изложено в 9 научных статьях и в одном Патенте КР.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка использованной научной литературы, включающего 176 наименований, изложена на 136 страницах компьютерного текста, содержит 16 таблиц и 11 рисунков.

**Основное содержание работы**

**Во введении** изложена актуальность работы. Дано обоснование перспективности выбранного объекта исследований. Сформулированы цель и задачи диссертации, а также основные положения, выносимые на защиту. Определена научная новизна и практическая значимость результатов исследований.

**В первой главе** приведен обзор научной литературы в области исследований биомассы растительного материала как альтернативного источника химического и энергетического сырья. Дана качественная характеристика исходного сырья для производства углеродных адсорбентов. Освещена актуальность применения АУ в сохранении чистоты окружающей среды, в улучшении качества пищевых продуктов, медицинских препаратов, в рекуперации ценных растворителей и др.

**Вторая глава** диссертации посвящена объекту и методам исследования. Объектом исследования являлась биомасса растения Шыралжын. Изучение химического, технического и группового состава проводилось по известным методикам [Агушевич И.В. и др. 2008, Оболенская А.В. 1965].

**В третьей главе** приводятся экспериментальные данные, полученные при изучении состава и свойств дикорастущего сорного растения Шыралжына, методы его переработки, дается характеристика продуктов переработки Шыралжына и возможные пути их применения.

**Исследование химического состава биомассы Шыралжына**

Для детального изучения биомассы Шыралжына было приготовлено 3 вида образцов: общая биомасса Шыралжына (ОМШ), стебельная часть Шыралжына (СТШ) и зернышки с листьями (ЗЛШ).

Результаты группового анализа образцов биомассы Шыралжына в сопоставлении с образцами биомассы древесины березы представлены в табл. 1

Как видно из приведенных данных табл. 1образцы биомассы Шыралжына по групповому составу заметно отличаются от состава образцов древесины березы. Так, содержание лигнина более высокое в биомассе Шыралжына, чем в древесине березы, и составляет, соответственно, 31,3% и 19,4%, что согласуется с ранее установленными фактами о том, что содержание лигнина более высокое в биомассе ежегодно возобновляемых частях растений.

Образцы биомассы Шыралжына сильно отличаются по выходу жировых компонентов. Особенно высок выход жиров в образцах ЗЛШ (14,2%), что увеличивает их ценность для использования.

Одним из основных показателей биомассы растений в качестве химического сырья является выход из них экстрагируемых веществ в различных растворителях.

Как следует из приведенных данных табл. 1, выход экстрагируемых веществ из биомассы Шыралжына довольно высок и в среднем водный экстракт из ОМШ составляет 14,1%, а бензольный - 3,62%. Особенно высокие выходы экстрагируемых веществ наблюдаются из образца ЗЛШ, где выход водного экстракта доходит до 22,2%, а бензольного – до 6,85% на сухую массу ЗЛШ.

Известно, что водой экстрагируются низкомолекулярные углеводы –

сахара, крахмал, пектины, минеральные соли и дубильные вещества, т.е. легкогидролизуемые и легкоусвояемые животными вещества.

На основании полученных экспериментальных данных – высокого выхода водорастворимых веществ (22,2%) и жировых компонентов (14,1%) образец ЗЛШ, составляющий 1/3 части биомассы Шыралжына, рекомендован в качестве корма для домашних животных в нативной форме или в виде гранул.

Основными показателями биомассы растений являются их химический и технический состав. Результаты анализа образцов биомассы Шыралжына в сопоставлении с данными анализов древесины березы, торфа и бурого угля приведены в табл.2, где видно, что исследуемые образцы биомассы Шыралжына и древесины березы по многим показателям идентичны.

Торф и бурый уголь отличаются от биомассы растений более высоким содержанием золы 9,4% и 12%, соответственно, и относительно низкими выходами летучих веществ (63,5% и 34,3%). Относительно высокое содержание золы в листьях древесины березы (7,11%) и в ЗЛШ (7,15%) согласуется с известными данными о том, что растворенные в соке растений минеральные вещества в процессе развития растений накапливаются в листьях за счет распирации воды и сока.

СТШ как и СБ характеризуется низким содержанием золы (1,56%) и высоким выходом летучих веществ (77,8%). По этим показателям СТШ вполне отвечает требованиям, предъявляемым к сырью для производства АУ.

Как видно из приведенных данных табл. 2, по теплотворной способности СТШ находятся на уровне СБ, немного уступают торфу (на 2,2 МДж/кг) и бурому углю (на 4,0 МДж/кг). Следовательно, СТШ вполне могут использоваться в качестве энергетического сырья в виде топливных брикетов для использования в коммунально бытовом секторе или в виде продуктов термического разложения.

**Пиролиз стебельной части Шыралжына и изучение свойств образующихся продуктов**

Одним из основных путей химической переработки растительного сырья является пиролиз (термическое разложение) с получением продуктов разложения.

Пиролиз СТШ проводили при температуре от 200 до 8000С с интервалом 50-1000С со скоростью нагрева 100С / мин в лабораторном пиролизаторе с улавливанием и замером продуктов разложения. Выход продуктов разложения в зависимости от конечной температуры пиролиза приведен в табл. 3.

Видно, что разложение СТШ начинается при более низкой температуре, чем СБ. Однако с повышением температуры процесса выходы продуктов разложения выравниваются. Проценты образующихся продуктов из СТШ и СБ при пиролизе выше 5000С находятся на одном и том же уровне. Следовательно, стебельные части Шыралжына вполне могут стать исходным сырьем для производства углеродных адсорбентов высокого качества.

Таблица 1 - Групповой состав и экстрагируемые вещества из биомассы Шыралжына и древесины березы

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Образцы | Выход масс. % | | | | | | | | |
| Группы веществ | | | Экстрагируемые вещества в | | | | | |
| Целлюлоза | Лигнин | Геми- целлюлоза | Керосине,  гексане | воде | спирте | эфире | бензоле | 1% NaOH |
| ОМШ | 42,70 | 30,61 | 21,00 | 5,69 | 14,11 | 2,27 | 0,34 | 3,62 | 8,59 |
| СТШ | 47,39 | 31,30 | 20,26 | 1,05 | 6,19 | 1,39 | 0,63 | 1,38 | 7,34 |
| ЗЛШ | 39,50 | 26,24 | 20,06 | 14,20 | 22,23 | 3,28 | 1,14 | 6,85 | 18,67 |
| СБ | 50,50 | 19,41 | 30,00 | 0,60 |  |  |  |  |  |
| ВБ | 47,51 | 21,38 | 29,91 | 1,20 |  |  |  |  |  |
| ЛБ | 43,61 | 26,58 | 28,70 | 1,19 |  |  |  |  |  |

Таблица 2 - Химический и технический состав биомассы Шыралжына, древесины березы, торфа и бурого угля

10

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование исследуемого  образца | Элементный состав, % на daf | | | | | Содержание, масс, % | | | | Теплота сгорания, Qdaf | |
| С | Н | N | S | O | Wa | Ad | Vc d | Bcd | 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 3 - Выход продуктов пиролиза из СТШ и СБ в зависимости от конечной температуры

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Температура процесса, 0С |  | | Выход продуктов, % на сухую массу | | | | | | |
| Карбонизат из | | | Смола из | | Пирогенетическая вода из | | Газ + потери из | |
| СТШ | СБ | | СТШ | СБ | СТШ | СБ | СТШ | СБ |
| 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 |

Как видно из приведенных данных табл. 3, в процессе пиролиза из СТШ

образуется четыре вида химических продуктов – карбонизат, смола, газ и пирогенетическая вода. Необходимо было изучить их химический состав и физические свойства, а также предполагаемый механизм их образования.

Таблица 4 – Влияние температуры на изменение выхода и химического состава карбонизатов из СТШ

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Температура процесса,0С | Выход карбонизатов, % | Технический состав, % | | | Элементный состав, % daf | | | |
| Wa | Ad | Vdaf | C | H | N | O |
| 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 |

К числу основных продуктов пиролиза СТШ относится карбонизат, выход которого с увеличением температуры процесса уменьшается. Полученный карбонизат (табл. 4.) представляет собой высокообуглероженный

материал и потому может быть использован как малозольный углеродный продукт в производстве углеродных адсорбентов, восстановителей железных руд и при получении технического кремния, ацетилена, водорода и др.

**Механизм образования карбонизатов из СТШ**

Из СТШ при пиролизе выше 5000С образуется очень высокообуглероженный карбонизат, содержание в нем углерода при 8000С достигает 96,99%. Известно, что углеродные материалы с таким высоким содержанием углерода обычно являются высококонденсированными ароматическими углеродными структурами.

Исходя из этих позиций, мы предположили, что процесс обуглероживания биомассы СТШ и образование карбонизатов протекает через образование свободных радикалов до определенной температуры процесса, которые при дальнейшем увеличении температуры нагрева подвергаются рекомбинации и димеризации с образованием более устойчивых конденсированных ароматических структур.

Образование предполагаемых свободных радикалов в твердом остатке из СТШ устанавливали путем поглощения кислорода карбонизатами, образованными при различной температуре. Результаты поглощения кислорода

карбонизатами, в сопоставлении с ранее установленными данными по изменению ПМЦ, с ростом температуры пиролиза приведены на рис.1.

Как следует из рис.1 (кривая 1), поглощение кислорода карбонизатами растет с повышением температуры пиролиза, что, по-видимому, связано с образованием реакционно активных свободных радикалов в твердом остатке, как это было установлено в ранних работах лаборатории [Сарымсаков. Ш и др., 1984] по изменению концентрации ПМЦ в карбонизатах, образованных при различной температуре пиролиза угля.

Резкое понижение поглощения кислорода и концентрации ПМЦ в карбонизатах, образованных выше 5000С, связано, по-видимому, с образованием соединений не радикального типа с протеканием реакции полирекомбинации и димеризации свободных радикалов с образованием карбонизатов с конденсированной ароматической углеродной системой.

Для подтверждения предполагаемого механизма образования карбонизатов из СТШ с конденсированными ароматическими структурами была определена степень ароматичности «N» расчетным путем по Юркевичу и Росиньскому (рис.2). Из рис. 2 видно, что с ростом температуры процесса степень ароматичности повышается постепенно до 4000С, а выше 5000С-резко и при конечной температуре 8000С степень ароматичности карбонизатов доходит до значения 27. Это очень высокий показатель ароматичности карбонизатов из СТШ, что свидетельствует о высокой степени их конденсированности.

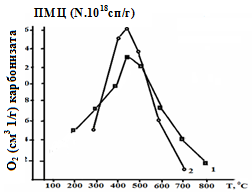
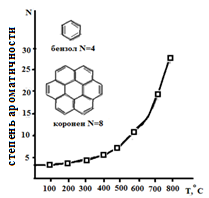
 

Рис. 1. Поглощение кислорода карбонизатом Рис. 2. Изменение степени

в зависимости от температуры пиролиза; ароматичности карбонизатов из СТШ

2-Изменение ПМЦ в зависимости от в зависимости от температуры пиролиза.

температуры пиролиза.

Процент ароматического углерода, числовые значения ароматического и алифатического углерода в карбонизатах рассчитаны по формулам [Бычова М.И., 2012].

Результаты расчета приведены на рис. 3, где видно, что при росте общего количества углерода Сdaf до 82-83% число ароматического углерода (кривая 2) растет плавно, одновременно снижается число алифатического углерода (кривая 3).

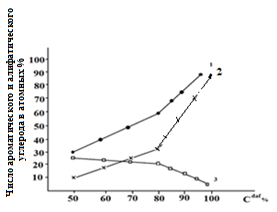


Рис. 3. График изменения количества (чисел) ароматического и алифатического углерода

с ростом обуглероженности карбонизатов из СТШ

1-Углерод ароматический, % 2-Число ароматического углерода

3-Число алифатического углерода.

Параллельно снижается (табл. 4) в карбонизате содержание водорода, кислорода и азота, т.е. удаляются почти все гетероатомы и образуется карбонизат, состоящий из углерод-углеродных скелетов.

В работе приведены микроскопические исследования пористой структуры исходного СТШ и карбонизатов, образованных при различной температуре пиролиза, с помощью растрового электронного микроскопа TESLA BS-300 и показано, что исходное сырье имеет неоднородную волокнистую структуру, характерную целлюлозо - и лигнинсодержащим материалам, а карбонизаты, полученные при 5000С и выше, обладают различимой развитой системой пор, имеющих сотовые структуры, образованные в результате выделения летучих веществ и газов из СТШ.

Таким образом, на основании вышеприведенных данных можно сделать заключение о том, что процесс обугливания СТШ и образования карбонизатов протекает через образование свободных радикалов, максимум которых достигается при 4500С с дальнейшей их димеризацией и рекомбинацией с образованием карбонизатов с повышенной пористостью и конденсированными ароматическими структурами.

**Карбонизаты из СТШ для улавливания вредных газовых компонентов**

Карбонизаты, полученные из СТШ при различной температуре пиролиза, были испытаны в качестве сорбентов для улавливания вредных газовых выбросов - Cl2, Br2, SO2 и NH3. Результаты сорбции газов приведены в табл. 5, из которой видно, что карбонизаты, полученные при 4000С лучше сорбируют Cl2, 6000 карбонизат - NH3, 700 и 8000 карбонизаты - Br2 и SO2.

Таблица 5 - Адсорбционная способность карбонизатов

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Температура пиролиза, 0С | Выход карбонизатов % | Адсорбционная способность карбонизатов по поглощению отдельных газов, % | | | |
| Cl2 | Br2 | SO2 | NH3 |
| 400 | 32,48 | 0,65 | 0,39 | 0,59 | 0,84 |
| 500 | 29,21 | 0,64 | 0,38 | 0,57 | 0,87 |
| 600 | 28,65 | 0,60 | 0,68 | 0,60 | 0,89 |
| 700 | 27,25 | 0,59 | 1,19 | 2,50 | 0,82 |
| 800 | 25,79 | 0,59 | 0,48 | 3,50 | 0,79 |

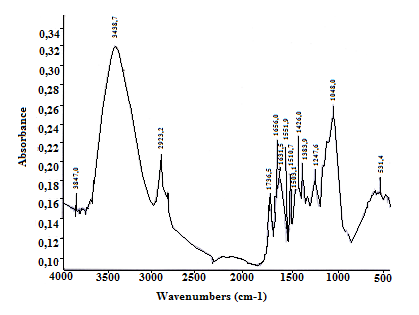
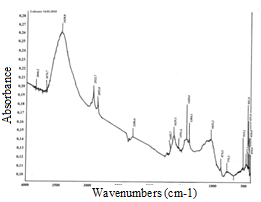
При проведении экспериментов по поглощению хлора наблюдалось разогревание карбонизатов. Это, по-видимому, связано с тем, что в процессе поглощения хлора протекает как физическая адсорбция, так и хемосорбция.

С целью выявления структурных изменений карбонизатов в процессе поглощения Cl2 были сняты ИК-спектры (рис. 4).

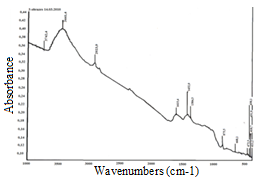
В ИК-спектрах карбонизата после поглощения им хлора имеет место появление новой полосы поглощения в области 800-700см-1, что характерно для

образования связи С-Cl.

На основании полученных экспериментальных данных следует, что карбонизаты из СТШ могут с успехом применяться для поглощения Cl2, Br2, SO2 и NH3 из газовых выбросов, тем самым оказывая положительное влияние на сохранение чистоты окружающей среды.

а) б)



в)

Рис. 4. ИК-спектры исходного сырья (а), карбонизатов (б) и карбонизатов после поглощения ими хлора (в).

**Карбонизаты из СТШ в качестве дисперсной фазы**

Карбонизаты из СТШ, как высокообуглероженный и маломинерализованный углеродный материал, могут найти применение в качестве дисперсной фазы в производстве резинотехнических материалов, углеродных композиций, восстановителей, топливных суспензий и др.

Для Кыргызстана одним из важнейших вопросов является сокращение объема импортируемого углеводородного сырья, в том числе топочного мазута. Учитывая это и основываясь на исследованиях ученых Беларуси [Лиштван И.И., Фалюшин П.А., Смолячкова Е.А., Коврик С.И., 2009], были проведены исследования по получению топливных суспензий (ТС).

Результаты проведенных экспериментальных исследований (табл. 6) показали возможность создания ТС с использованием карбонизатов из СТШ в качестве дисперсной фазы, а в качестве дисперсной среды мазута М100. Так при соотношении мазута М100 и карбонизатов 4:1 мало изменяются технический состав, теплота сгорания, вязкость условная (ВУ) и температура вспышки топочного мазута.

Из приведенных данных табл. 6 следует, что карбонизаты из СТШ вполне могут быть рекомендованы в качестве дисперсной фазы для приготовления ТС, что позволит сократить расходы мазута М100 на 20%.

Таблица 6 - Характеристика исходного сырья и ТС с 20% твердой фазой

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Исходные компоненты ТС | Характеристика исходного сырья | | | | Характеристика ТС с 20 % твердой фазой | | | |
| Wa, % | Ad, % | S, % | Qт, MДж/кг | Wa, % | Ad, % | S, % | Qт, MДж/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 |
| Древесный уголь | 6,81 | 6,7 | - | 32,7 | 1,41 | 1,39 | 1,23 | 38,3 |
| Карбонизат | 5,02 | 5,44 | - | 34,9 | 1,04 | 1,18 | 1,2 | 38,6 |

Кыргызстан употребляет 70 тыс. тонн мазута М100 в год по цене 19-21 тыс. сом за тонну. В среднем годовой расход в денежном выражении составляет 14 млрд. сомов. При введении в состав мазута М100 20% карбонизата из СТШ по ориентировочной цене 5-10 тыс. сом за тонну, экономический эффект по республике составит 1,4 млрд. сомов в год.

**Активация карбонизатов из СТШ**

С целью увеличения адсорбционной способности и объемов пор карбонизаты из СТШ подвергались активации водяным паром до различной степени обгара (табл. 7).

Таблица 7 – Физико–химическая характеристика АУ, полученных из карбонизатов СТШ при температуре 5000С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Степень обгара, % | Выход АУ, % | Насыпная плотность, г/дм3 | Объем пор, см3/г | | | Адсорбционная активность по | | |
| VE | WS | Yма | йоду, % | МГ, мг/г | мелассе, мг/г |
|  | 100 | 302 | 0,92 | 0,34 | 0,58 | 25,0 | 210 | - |
| 50 | 47 | 286 | 1,42 | 0,43 | 0,99 | 63,5 | 230 | 70 |
| 60 | 38 | 240 | 1,08 | 0,48 | 1,20 | 76,2 | 230 | 100 |
| 70 | 25 | 238 | 1,78 | 0,48 | 1,30 | 81,6 | 120 | 105 |

Как видно из данных табл. 7, с увеличением степени обгара карбонизатов повышается пористость и адсорбционная способность образовавшегося АУ.

Так, у АУ, образовавшегося из 5000С-ного карбонизата, адсорбционная активность по йоду возросла с 25% до 81,6%, суммарный объем пор от 0,92 до 1,78 см3/г, макропористость от 0,58 до 1,3см3/г, а самый важный показатель АУ - предельный объем сорбционного пространства от - 0,33 до 0,44см3/г. Следовательно, при активации карбонизата из СТШ водяным паром при 8200С образуется АУ высокого качества.

Характеристики АУ из СТШ в сопоставлении с данными известных промышленных марок АУ приведены в табл. 8, где видно, что АУ из СТШ по многим показателям (по адсорбционной активности, и по пористости), превосходят нормативные данные известных промышленных марок АУ.

Однако недостатком метода активации водяным паром является высокая степень обгара, достигающая 70% и низкий выход АУ – 25 % от общей массы карбонизатов.

В результате поисковых исследований удалось разработать два новых способа активации карбонизатов из СТШ.

По первому способу навеску определенного количества карбонизатов помещали в стакан и заливали водой из расчета вода – карбонизат 1:5 и оставляли до тех пор, пока карбонизат, насытившись водой, не оседал на дно стакана. Не поглощенную воду сливали и путем взвешивания определяли количество поглощенной воды в г/г.

Таблица 8 - Сравнительная характеристика АУ из СТШ и АУ промышленных марок

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели АУ  по ГОСТу 445374 | Промышленные АУ нормативные данные по каталогу для марок | | | | Характеристика АУ из карбонизатов при температуре, 0С | | |
| БАУ-А | БАУ-Б | ОУ-А | ДАК | 400 | 500 | 700 |
| Влага масс, % не более | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 3,98 | 4,03 | 5,87 |
| Зола масс, % не более | 7,0 | 8,0 | 10,0 | 6,0 | 6,18 | 6,70 | 7,06 |
| Адсорбционная активность по йоду, % не менее | 60,0 | 50 | - | 30 | 64,8 | 80,2 | 74,3 |
| Суммарный объем пор, см3/г | 1,6 | 1,5 | - | 1,4 | 1,78 | 1,68 | 1,50 |
| Насыпная плотность г/дм3 не более | 240 |  |  |  | 238 | 240 | 253 |
| Wsсм3/г | 0,35 |  |  |  | 0,46 | 0,48 | 0,49 |
| Vма см3/г | 1,28 |  |  |  | 1,32 | 1,20 | 1,01 |

Навеску карбонизатов, насыщенных водой, помещали в кварцевый контейнер и вводили в трубчатую печь, предварительно нагретую до 820-8300С.

В результате быстрого нагрева поглощенная и проникшая во все поры карбонизата вода превращалась в пар. За счет образовавшегося пара происходило равномерное выгорание оставшихся летучих и смолистых веществ по всей поверхности во всем объеме пор карбонизатов, что способствовало образованию АУ с улучшенной адсорбционной активностью и высокой пористостью, соответствующей ценным промышленным маркам АУ типа БАУ-А и ОУ-А. При этом одновременно происходило снижение степени обгара и увеличение выхода АУ, что наглядно видно из приведенных данных рис. 5.



Рис. 5. Изменение выходов АУ и степени обгара от способа активации.

а - активация за счет поглощенной воды;

б - активация острым водяным паром (известный способ).

Таким образом, в работе приводится разработанный новый способ [Патент КР № 869 от 28.04.2006.] активации карбонизатов из СТШ, позволяющий снизить степень обгара с 63% до 27,5%, увеличить выход АУ с 30,9 до 72,5%, сократить время активации с 30 мин до 6 мин и получить АУ с высокой адсорбционной активностью и пористостью.

**Состав и свойства жидкого конденсата из СТШ**

Жидкий конденсат, образовавшийся в процессе пиролиза СТШ, представлял собой жидкость с плавающими в ней смолистыми веществами. После отделения смолистых веществ оставалась так называемая пирогенетическая вода, представляющая собой прозрачную жидкость желто-коричневого оттенка рН=3 (кислая среда).

Из водного дистиллята уксусную кислоту осаждали известью, с дальнейшей обработкой H2SO4.

(CH3 COO)2Ca + H2SO4 → 2CH3 COOH + CaSO4

Выход уксусной кислоты из общей массы СТШ составил 6,3%.

В водном дистилляте наряду с уксусной кислотой, метанолом, ацетоном содержатся фенолы, смолистые вещества. Поэтому, основываясь на результатах ранее проведенных экспериментальных исследований, водный дистиллят был рекомендован для приготовления купочного раствора против чесотки овец и для улучшения структурного состава сероземных почв, что приведет к увеличению урожайности сельхозкультур.

**Смола из СТШ**

Еще одним видом продуктов термического разложения СТШ является смола, выход которой достигает до 18,5% от сухой массы.

Результаты изучения группового химического состава смолы из СТШ представлены в табл. 9.

Из приведенных данных табл. 9. видно, что основная доля смолы из СТШ (61,67%) представлена фенолами, что служит основанием для рекомендации их в качестве сырья для получения фенолов, находящих широкое применение в производстве фенолформальдегидных смол, пластических масс, лекарственных средств, различных красителей и др.

Таблица 9 - Групповой химический состав смолы из СТШ, образующейся в процессе пиролиза при 700

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Групповой состав смолы, масс %. | | | | | | |
| Фенолы | Карбоновые кислоты | Основания | Нейтральные вещества | Асфальтены | Парафины | Потери |
| 61,67 | 14,81 | 1,95 | 8,83 | 3,91 | 2,19 | 6,64 |

Смолы были испытаны в качестве связующего вещества при получении древесно–стружечных плит на основе СТШ, при брикетировании угольной мелочи с хорошими прочностными показателями, а также для создания карбонизат смолистых композиций (КСК).

КСК, созданная на основе высокообуглероженного (С-96,90%), малозольного (Аd-5,8%) и высококалорийного карбонизата и смолы из СТШ в виде окатышей найдет широкое применение в качестве восстановителей оксидов металлов, в процессе получения чистого водорода железо-паровым методом, а также синтез-газа (СО + Н2) для осуществления реакции Фишера-Тропша в синтезе углеводородного сырья.

С(кск) + Н2О→СО + Н2

Fe3O4 + 4CO +H2 →3Fe + 4CO2 +H2

3Fe +4H2O→ Fe3O4 +4H2

**Газы из СТШ**

Газы - являются одним из основных продуктов, образующихся в процессе пиролиза СТШ. Их выход при конечной температуре 8000С достигает 20% на сухую массу исходного сырья. Компонентный состав зависит от конечной температуры процесса, который отражен в табл. 10.

Как было сказано выше, состав газов в начальный период до 3000С, состоит исключительно из оксидов углерода, что, по всей вероятности, связано с разложением кислородсодержащих функциональных групп исходного сырья.

В составе газа СН4, СnHm и H2 появляются при температуре выше 3000С и повышаются с ростом температуры пиролиза (табл. 10.).

Таблица 10 - Изменение химического состава газов из СТШ выше 3000С

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Температура пиролиза, 0С | Выход, см3/100г | Химический состав газа, см3 | | | | | Q, 1м3 газов | |
| СО2 | СО | СН4 | Н2 | СnНm | Ккал | МДж |
| 400 | 3900 | 1065 | 1591 | 935 | 224 | 84 | 4040 | 16,90 |
| 500 | 7330 | 1837 | 3116 | 1712 | 422 | 242 | 3954 | 16,54 |
| 600 | 8750 | 1504 | 2873 | 2087 | 1874 | 412 | 4680 | 19,58 |
| 700 | 10681 | 1407 | 2944 | 3246 | 2305 | 779 | 5526 | 23,12 |
| 800 | 11550 | 1021 | 2964 | 3744 | 2686 | 1139 | 6106 | 25,55 |

Теплота сгорания газов также повышается с ростом температуры процесса и при конечной температуре 8000С достигает 18,65 МДж/м3, что превышает более чем в три раза теплотворную способность газа, образующегося в процессе газификации угля воздушным дутьем, т.е. промышленного генераторного газа.

В то же время балластный компонент СО2 снижает теплоту сгорания общего объема газов из СТШ. Поэтому в работе предложено собирать газы, образующиеся до 3000С и состоящие на 68,3% из СО2 и на 31,7% из СО, теплота сгорания которых составляет 4 МДж/м3, в отдельные ёмкости, что позволит улучшить качественную характеристику газов выше 3000С, как химического и технологического сырья, и повысить теплоту сгорания.

Изменение химического состава и теплотворной способности газов из СТШ, образующихся выше 3000С, приведено в табл. 10, из которой видно, что при конечной температуре пиролиза 8000С в составе газов балластный компонент СО2 снижается с 27,9 % до 8,8%, повышается содержание СО, СН4, H2 и непредельных углеводородов с одновременным ростом теплоты сгорания с 18,6 МДж/м3 до 25,5 МДж/м3. Газы с таким химическим составом и теплотворной способностью найдут применение в синтезе органических соединений и как высококалорийное энергетическое топливо.

Газы, образующиеся до 3000С, целиком состоят из оксидов углерода. Они низкокалорийные (4 МДж/м3), не представляют энергетическую и технологическую ценность. Выбрасывание (выпускание) в воздух газов с высоким содержанием СО2 приводит к увеличению парниковых явлений. Учитывая сказанное, в данной работе проведено исследование по поиску путей использования газов с большим содержанием СО2 в качестве активирующего агента для активации карбонизатов из СТШ с получением АУ с высокой сорбционной активностью и пористостью. В этом процессе СО2 восстанавливается до СО за счет выгорания оставшихся в карбонизате летучих и смолистых веществ:

СО2 + Скарб → 2СО

В результате очищаются поры карбонизатов с образованием АУ с высокой сорбционной активностью, а газы активации, в основном состоящиеиз СО (96-97%), могут служить сырьем в новом методе синтеза органических соединений:

3СО +Н2О →(=СН2) + 2СО2;

далее димеризация метиленового радикала с образованием этилена:

=СН2 + =СН2 →Н2С=СН2

тримеризация метиленового радикала с образованием циклопропана:

=СН2 + =СН2 + =СН2→  и. т. д.

Этот способ сходен с методом синтеза органических соединений из СО и Н2 по способу Фишера - Тропша, но имеет ряд преимуществ, исключаются процессы газификации угля, конверсии СН4 с Н2О с получением синтез газа (СО+Н2).

Таким образом, использование газов из СТШ, образующихся до 3000С, состоящих из 68,3% - СО2 и 31,7% - СО для активации карбонизатов позволило снизить степень обгара карбонизатов с 65,7% до 25,5%; увеличить выход АУ с 24,5 до 75,3%; восстановить балластный компонент газовой смеси СО2 в СО, находящих применение в новом методе синтеза органических соединений.



Рис. 6. Материальный баланс процесса пиролиза СТШ при 6000С.

Таким образом, разработанная комплексная переработка (схема 1) обеспечивает максимальную утилизацию всех частей биомассы Шыралжына с получением кормов для домашних животных, технологического газа и смол для синтеза органических соединений, высокообуглероженных углеродных восстановителей, АУ высокой сорбционной активности, топливных суспензий с высокой теплотой сгорания, уловителей вредных газовых выбросов, фильтрующего материала для очистки сточных вод от механических примесей и снижения жесткости морской воды и др. (Блок схема 2-4).

**Блок схема 1. Комплексная переработка наземной массы сорного растения Шыралжын (Artemisia Dracunculus-L - полынь эстрагон)**

Наземная масса Шыралжына -100%

Сырье для ДСП

ЗЛШ 32-33% -корм для скота

СТШ 67-68%

Жидкий конденсат

Газы

Пиролиз 200-8000С

Разгонка

Карбонизат

Пирогенетическая вода

Активация при 8200С

Смола

АУ типа БАУ - А

**Блок схема 2. Использование карбонизатов из СТШ**

Карбонизат

Получение АУ путем активации

Углеродный материал для улавливания Cl2, Br2, SO2, NH3

Заменитель промышленных АУ типа БАУ-Б, ДАК

Получение ТС: соотношение мазут М100: карбонизат=4:1

АУ 75,7 %

АУ 74,5 %

АУ 40 %

I. Активация по известной методике

II. Активация за счет воды поглощенной карбонизатом

III. Активация газом, образующимся из СТШ до 3000С

**Блок схема 3. Использование смол из СТШ**

Смолы

Связующие вещества

Фенолы

Изготовление ДСП

Создание КСК

**Блок схема 4. Использование газов из СТШ**

Газы

Образующиеся от 300-8000С

Образующийся до 3000С 68% СО2, 32% СО

Синтез органических соединений

Высококалорийное топливо

(Qsdaf - 6106 ккал ∕м3 25,55 МДж ∕кг)

Активация карбонизатов

АУ адсорбция I2-64,4%

Газы активация

(СО2 -3-4%, СО-96-97%)

Сырье для нового метода синтеза органических соединений. 3СО + Н2О→ ˃СН2+ 2СО2 ˃СН2 + ˃СН2→Н2С=СН2

˃СН2 + ˃СН2 + ˃СН2→ 

СО+КСК восстановитель окислов металлов при получении чистого Н2 железо - паровым методом.

Скск+ H2O→ СО+ Н2

Fe3O4+4CO+H2→3Fe+4CO2+H2 3Fe+4H2O→ Fe3O4+4H2

**Выводы**

1.Впервые исследован химический состав растения Шыралжын (Artemisia Dracunculus – L - полынь-эстрагон) и установлено, что стебельная часть (СТШ) этого растения по химическому, техническому и групповому составу, а также по теплоте сгорания идентична показателям ствольной части древесины березы.

2. В биомассе Шыралжына, состоящей из зернышек с листьями (ЗЛШ), установлен высокий выход водорастворимых веществ (22,2%) и жировых компонентов (14,2%), что позволило рекомендовать их в качестве кормов для домашних животных.

3. Впервые установлено, что образование карбонизатов из СТШ в процессе пиролиза протекает через образование свободных радикалов, содержание которых увеличивается до 4500С, а при дальнейшем повышении температуры резко снижается, что является результатом изомеризации и димеризации радикалсодержащих частиц карбонизатов с образованием высокообуглероженных и конденсированных ароматических структур.

4. Установлено, что карбонизаты из СТШ, образованные при 700-8000С, обладают высокой пористостью (VE-1,51, WS-0,44 см3/ г), относительно высокой сорбционной активностью по йоду (43,4%) и могут быть рекомендованы в качестве углеродного адсорбента для улавливания Cl2, Br2, SO2, NH3 и других вредных веществ из газовых выбросов. Малозольный и высокообуглероженный карбонизат может также использоваться как восстановитель оксидов металлов и при получении технического кремния, ацетилена и чистого водорода.

5. Установлено, что карбонизаты из СТШ, как высокообуглероженный и высококалорийный углеродный материал, могут быть рекомендованы в качестве дисперсной фазы для создания топливных суспензий (ТС) на основе мазута М100, что позволит сократить расходы последнего на 20%. При этом ориентировочный экономический эффект по республике составит 1,4 млрд. сом в год.

6. Разработано два новых способа активации карбонизатов из СТШ:

-активация за счет воды, поглощённой самим карбонизатом, позволившая снизить степень обгара с 65,7% до 25,5%, увеличить выход активного угля с 24,5 % до 75,2 % (Пат. КР № 869 от 28.04.2006);

-активация газом, образующимся в процессе пиролиза СТШ, состоящим из оксидов углерода (68,3% СО2 и 31,7% СО), приводящая к снижению степени обгара и получению АУ по адсорбционной способности, соответствующей известным высококачественным промышленным маркам АУ типа БАУ-А, а также восстановлению балластного компонента СО2 до СО, необходимого продукта для осуществления синтеза органических соединений по новому методу альтернативному способу синтеза Фишера – Тропша.

7. Показана возможность использования смол из СТШ, выкипающих выше 2800С, в качестве пастообразователя при гидрогенизации углей и связующих веществ для брикетирования угольной мелочи и в изготовлении ДСП с использованием СТШ как твердой фазы.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:** 1. Байзакова, Г.Л. Исследование химического состава биомассы Шыралжына [Текст] / Г.Л. Байзакова, Ш. Сарымсаков, Г.Б. Камбарова и др. // Сб. научн. тр. Илим. Бишкек, 2002. – С. 220-225.

2. Сарымсаков, Ш. Получение активированного угля из местного растительного сырья [Текст] / Ш. Сарымсаков, Г.Л. Байзакова, Г.Б. Камбарова и др. // Сб. научн. тр. КАУ им. Скрябина – Бишкек, 2003.- С.148-154.

3. Байзакова, Г.Л. Пиролиз стеблей Шыралжына (Artemisia Dracunculus – L) [Текст] / Г.Л. Байзакова, Ш. Сарымсаков, Г.Б. Камбарова и др. // Вестник КГПУ им. И. Арабаева.- Серия 1.-Вып.2.- Бишкек , 2004.- С.291-296.

4. Патент КР №869. Способ получения АУ / Ш.Сарымсаков, Г.Б. Камбарова, Г.Л. Байзакова, К.А. Сартова. Н. К. Алыбакова. Р. П. Королева. Бишкек, 2006.

5. Байзакова, Г. Л. Активированный уголь из стеблей Шыралжына [Текст] / Г.Л. Байзакова, Ш. Сарымсаков // Узбекский химический журнал, 2010. - №1.- С. 32-37.

6. Байзакова, Г.Л. Изучение химического состава и свойств биомассы [Текст] / Г. Л. Байзакова // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. - Серия. 5. – Бишкек, 2010. -

С. 379-383.

7. Байзакова, Г.Л. Активация карбонизатов из стеблей Шыралжына (Artemisia Dracunculus – L) [Текст] / Г.Л. Байзакова // Наука и новые технологии. Бишкек, 2010. - №2. - С. 137-140.

8. Байзакова, Г.Л. Использование карбонизатов из стеблей Шыралжына (Artemisia Dracunculus – L) для улавливания вредных газов [Текст] / Г.Л. Байзакова. // Известия Вузов. Бишкек, 2010. - №3. - С. 77-81.

9. Сарымсаков, Ш. Шыралжын (Artemisia Dracunculus –L полынь-эстрагон) -альтернативный источник органического и энергетического сырья [Текст] / Ш. Сарымсаков, Г.Л. Байзакова, Г.Б. Камбарова. // Известия Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова. Бишкек, 2014.- №32. (Часть II).- С. 239-243.

10. Байзакова, Г.Л. Комплексная переработка биомассы Шыралжына (Artemisia Dracunculus –L) [Текст] / Г.Л. Байзакова, Ш. Сарымсаков, Г.Б. Камбарова. // Материалы международной научно–практической конференции «Технология комплексной переработки углеводородного сырья». Алматы 15 – 16-октябрь, 2014. – С. 272-277.

**Байзакова Гульмира Лесбековнанын «Шыралжын (Artemisia Dracunculus-L) өсүмдүгүнүн химиялык составын, жана аны пиролиздөөдөн алынган продуктуларын изилдөө» деген темадагы 02.00.03- органикалык химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасына сунуш кылынган диссертациясынын**

**КОРУТУНДУСУ**

**Негизги сөздөр:** Шыралжын, өзөгү (сабагы), биомасса, пиролиз, карбонизаттар, чайыр, газ, фенолдор, чектүү, чексиз углеводороддор, активдештирүү, адсорбциялык активдүүлүгү, активдештирилген көмүр (АУ), синтез, бош радикал, поралуулук, ароматтуулук даражасы, ароматтык жана алифатикалык көмүртектин саны, отун суспензиясы (ТС), карбонизат чайырлуу композиция (КСК).

**Изилдөөнүн объектиси**: Жапайы өсүмдүк Шыралжын (Artemisia Dracunculus-L).

**Иштин максаты**: Шыралжын өсүмдүгүнүн химиялык составын жана пиролиз процессинде алынган продуктуларынын химиялык составын, технологиялык касиетин, аларды колдонуу ыкмаларын издөө.

**Изилдөөнүн ыкмалары**: Экстракция, термикалык ажыроо, химиялык жана элементтик анализ, ИК – спектроскопия, химиялык эсептөөлөр.

**Аппараттар:** ВТИ-2 газанализатору, Nicolet Impact 420 спектрометри, ЭВ-74 тибиндеги рН-метри, (РЭМ) TESLA BC 300 растровый электрондук микроскобу, ВУ-403 вискозиметри, ТВО t0- жалындоо температурасы, “Агат” секундомери.

Бул иште Шыралжын өсүмдүгүнүн химиялык составы, касиеттери ар түрдүү температуралык режимде (200-800оС) пиролиздөө жолу менен алынган продуктуларынын: карбонизаттардын, чайырдын, газдын химиялык составы изилденген. Алынган карбонизаттарды активдештирүү процесси изилденген.

**Колдонуу аймагы**: химиялык, энергетикалык, медициналык жана тамак- аш өнөр жайы.

**РЕЗЮМЕ**

**диссертации Байзаковой Гульмиры Лесбековны на тему: «Исследование химического состава биомассы Шыралжына (Artemisia Dracunculus-L) и продуктов его пиролиза», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 -органическая химия**

**Ключевые слова:** Шыралжын, стебли, биомасса растений, пиролиз, карбонизаты, смолы, газы, фенолы, предельные и непредельные углеводороды, активация, адсорбционная активность, активированный уголь (АУ), синтез, свободный радикал, пористость, степень ароматичности, число ароматического и алифатического углерода, топливная суспензия (ТС), карбонизат - смолистая композиция (КСК).

**Объект исследования:** Дикорастущее сорное растение (Artemisia Dracunculus-L) Шыралжын.

**Цель работы:** Изучение химического состава и технологических свойств биомассы и продуктов, образующихся в процессе пиролиза Шыралжына, а также поиск путей их рационального использования.

**Методы исследования:** Экстракция, термическое разложение, химический и элементный анализ, ИК-спектроскопия, химические расчеты.

**Аппаратура:** газоанализатор ВТИ-2, спектрометр Nicolet impact 420, рН-метр ЭВ-74, растровый электронный микроскоп (РЭМ) TESLA BC 300, вискозиметр ВУ - 403, ТВО t0- вспышки, секундомер «Агат».

В работе изучены химический состав и свойства дикорастущего сорного растения Шыралжын и продукты, полученные при разных температурных режимах 200-8000С, химический состав смол и газов из СТШ, процессы активации карбонизатов.

**Область применения:** Химическая, энергетическая, медицинская и пищевая промышленность, сельское хозяйство.

**RESUME**

**of dissertation of Baizakova Gulmira Lesbekovna on theme: “The study of the chemical composition of biomass of Shyralzhyn (Artemisia Dracunculus-L) and the products of its pyrolysis”, presented in candidacy for an academic degree of сandidate of сhemical scienceson specialty 02.00.03-organic chemistry**

**Key words:** Shyralzhyn, stems, plants biomass, pyrolysis, carbonizates, resins, gases, phenols, saturated and unsaturated hydrocarbons, activation, adsorption

activity, activated carbon (AC), synthesis, free radical, porosity, the degree of aromaticity, number of aromatic and aliphatic carbon, fuel suspension (FS), carbonizate - resinous composition (CRC).

**Subject of research:** Wilding weed plant (Artemisia Dracunculus-L) Shyralzhyn.

**Workobjective:** The study of the chemical composition and technological properties of biomass and products produced in the process of pyrolysis of Shyralzhyn, also the search for ways of their rational use.

**Research methods:** Extraction, thermal decomposition, chemical and elemental analysis, IR spectroscopy, chemical calculations.

**Apparatus**: gas analyzer VTI-2, spectrometer Nicolet impact 420, pH-meter EV-74, scanning electronic microscope (SEM) TESLA BC 300, viscosimeter VU-403, TVO tof flash, stopwatch «Agate».

Chemical composition and properties of wilding weed plant Shyralzhyn and products obtained under different temperature regimes of 200-800, chemical composition of resins and gases from STSH, the activation processes of carbonizates were studied.

**Sphere of application:** Chemical, energy, medical and food industry, agriculture.



Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная.

Объем 1,625 п. л. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии «Айат»

г. Бишкек, ул. Ташкентская, 60

