

УДК 621.891

РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНОЇ ТА ЗАГАЛЬНОЇ КИСЛОТНОСТІ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПАЛИВНИХ БРИКЕТІВ ТА ПЕЛЛЕТІВ З РОСЛИННОЇ БІОМАСИ

Войтов Віктор Анатолійович д.т.н., професор

Цимбал Богдан Михайлович аспірант

Харківський національний технічний університет сільського господарства імені

Петра Василенка

Vojtov V.

Tsybal B.

Kharkiv Petro Vasylenko National Technical University of Agriculture

Анотація: представлена методика та визначена активна (рН) та загальна кислотність сировини для виробництва паливних брикетів та пеллетів з рослинної біомаси, яка необхідна для визначення якості сировини та кількості лугу для нейтралізації слабокислого середовища. Були дослідженні основні параметри та чинники, які впливають на точність визначення.

Ключові слова: загальна кислотність, активна кислотність, рослинна біомаса, брикети, пеллети, корозійно-механічне зношування.

Вступ

Рослина біомаса, така як деревина тирса, лузга соняшнику, лушпиння гречки та рису, відходи зернового виробництва, солома, очерет, костриця льону, які використовуються для виробництва паливних брикетів та пеллетів має слабокисле середовище. Висока температура та тиск, які виникають на поверхні металу, при пресуванні біомаси, посилюють активність кислот і навіть слабкі кислоти мають значний вплив на протікання корозійних процесів. Продукти хімічної взаємодії кислот та металу видаляються з поверхні робочих органів при їх терті по біомасі. Це призводить до корозійно-механічного зношування.

Органічні кислоти зі сталями або чавунами утворюють мікрогальванічні пари, які визивають міжкристалічну електрохімічну корозію. Шари, які утворюються під час поляризації, а також пасивуючі плівки безперервно видаляються з поверхні металу при терті по ній подрібненої біомаси, що значно збільшує корозію [1].

Тому для попередження виникнення корозійних процесів під впливом органічних кислот необхідно визначити кількість лугу для їх нейтралізації.

Мета дослідження – розробити методику та визначити активну та загальну кислотність сировини для виробництва паливних брикетів та пеллетів з рослинної біомаси. Дослідити чинники, які впливають на визначення кислотності.

Огляд літературних джерел за напрямком дослідження

Природа походження слабокислого середовища обумовлена тим, що молекули лігніну мають фенольні структурні фрагменти, які проявляють слабкі кислотні властивості, а молекули геміцелюлоз мають карбоксильні групи, які під дією гідролізу утворюють уронові кислоти, а саме, D-глюкуронову, 4-O-метил-D-глюкуронову та 4D-галактурунову [3; 4]. Так листяні породи деревини містять близько 5% уронових кислот, а хвойні - 2,5% [4]. Лігнін

також має карбоксильні групи, але в невеликій кількості до 0,05 груп на феніл пропанову одиницю [5]. Екстрактивні речовини рослинної сировини містять смоляні (абієтинова, неоабієтинова, левопімарова, палюстрова, пімарова, 8(9)-пімарова, ізопімарова та сандараксиманова кислота) та жирні кислоти (пальментінова, стеарінова, олеїнова, лінолева, α -лінолева, пінолеїнова кислота) [6].

Під час пресування сухої біомаси (вологість деревинної тирси складає до 10%, лушпиння соняшнику – 8%) , під дією високої температури до 450 °С, без доступу повітря, відбувається термодеструкція, яка призводить до деоцетилювання геміцелюлоз, при цьому відбувається утворення оцтової кислоти [7; 8].

Матеріали та методи дослідження

Методика визначення кислотності сировини для виробництва паливних брикетів та пелетів з рослинної біомаси основана на ГОСТ 26180-84 «Корма. Методи визначення аміачного азоту і активної кислотності (рН)», ГОСТ 28351-89 «Продукти хімічні органічні. Методи визначення кислотності і лужності», ГОСТ 16362-86 «Мука деревинна. Методи випробувань та ГОСТ 13496.12-98 «Комбікорми, комбікормова сировина. Метод визначення загальної кислотності». Її основою є метод потенціометричного титрування світло- або темнозбарвленого екстракту сировини, водним розчином гідроксиду калію. Перевагою цього методу є його точність та здатність визначати кислотність в мутних та темнозбарвлених розчинах.

Для визначення кислотності відбирали проби сировини та в різних місцях партії брали вибірку в розмірі 1%, але не менше 3 і не більше 8 пакувальних одиниць. З кожної тари, совком або щупом (сипуча сировина) або пробовідбірником (не сипуча сировина) відбирали проби по 500 г.

Для проведення дослідження використовували наступну апаратуру, реактиви та розчини:

- дистильована вода за ГОСТ 4517;
- конічну колбу за ГОСТ 25336 об'ємом 500 см³;
- зворотний шести кульковий холодильник за ГОСТ 25336;
- папір фільтрувальний марки Ф за ГОСТ 12026 або паперовий фільтр «біла стрічка»;
- воронка за ГОСТ 25336;
- сито з отворами діаметром 0,5; 1 та 3 мм;
- ступку фарфорову з товкачиком за ГОСТ 9147;
- плити електричну з закритою спіраллю;
- магнітну мішалку;
- ножиці;
- термометр 1-63 ТЛ- 2;
- млин лабораторний марки МРП або інших аналогічних марок;
- ваги лабораторні 2-ого класу точності з найбільшою межею зважування 200 г за ГОСТ 24104;
- рН-метр або іонометр похибка якого не більше 0,05;
- хімічні стакани об'ємом 50, 100 та 400 см³ згідно з ГОСТ 25336;
- мірний стакан місткістю 250см³;

- гідроксид калію за ГОСТ 24363, розчин з концентрацією 0,01 моль/дм³;
- стакан для зважування згідно з ГОСТ 25336;
- сушильна електрична шафа;
- бюретка 25см³ за ГОСТ 29251-91.

Для визначення коефіцієнту поправки спиртового розчину гідроксиду калію близько 30 см³ цього розчину виливали в хімічний стакан місткістю 50 см³, куди занурювали електродну пару, та при постійному перемішуванні на магнітній мішалці вимірювали рН.

Коефіцієнт поправки розчину гідроксиду калію, k , розраховували за формулою:

$$k = \frac{10^{-(14-pH)}}{0.01}, \quad (1)$$

де $10^{-(14-pH)}$ – точна концентрація розчину гідроксиду калію, моль/ дм³;

pH – активна кислотність гідроксиду калію;

0,01 – задана концентрація розчину гідроксиду калію, моль/ дм³.

Для визначення коефіцієнту перерахунку на суху сировину визначили її вологість висушуванням наважки у стакані масою 5,0000 г, в сушильній електричній шафі, при температурі 105 °С до постійної маси та розраховували у відсотках за формулою:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{(m_2 - m_0)}, \quad (2)$$

де m_1 – маса стакану з наважкою до сушки, г;

m_2 – маса стакану з наважкою після сушки, г;

m_0 – маса стакану, г.

Коефіцієнт перерахунку на суху сировину розраховували за формулою:

$$V = \frac{(100-X)}{100}, \quad (3)$$

де X – вологість сировини, розрахована за формулою (2).

Середню пробу сировини ретельно перемішували, відбирали близько 100 г і подрібнювали ножицями (стебла) на відрізки 1-2 см, розмелювали лабораторним млином і просіювали на ситі. Залишок на ситі подрібнювали ножицями або в ступці товкачиком, додавали до просіяної частини та ретельно перемішували.

Для приготування водного екстракту сировини брали стакан для зважування, який попередньо зважували з точністю до четвертого десятинного знаку, брали наважку близько 5 г та звішували з тієї ж точністю, всипали в конічну колбу і налили частину дистильованої води об'ємом 250 см³. Сировину змочували обережним перемішуванням суміші. Воду, яка залишилась використовували для змивання сировини зі стінок колби. Конічну колбу приєднували до зворотного холодильника і нагрівали до кипіння на електричній плитці, з закритою спіраллю, витримували при 100 °С протягом 1 години, при цьому постійно помішували. Після цього зняли колбу та дали можливість екстракту охолонути до температури 20±2 °С та відстоятися. Екстракт фільтрували крізь воронку за допомогою фільтру, який промивали водою. Відміряли 200 см³ фільтрату та кількісно перенесли в хімічний стакан об'ємом 400 см³.

Перед початком вимірювання, рН- або іонометр калібрували за допомогою буферних

розчинів стандарт-титрів.

Для вимірювання загальної та активної кислотності, у склянку з екстрактом занурювали електроди рН-метра, визначали активну кислотність рН та за допомогою бюретки титрували розчином гідроксиду калію з концентрацією розчину 0,01 моль/дм³ до рН 8,20 по рН- або іонометру, при цьому використовували магнітну мішалку.

Аналогічно, без проби проводили холостий дослід. Для цього дистильовану воду кип'ятили в тих же умовах 1 годину та титрували гідроксидом калію з концентрацією розчину 0,01 моль/ дм³ до рН 8,20 по рН- або іонометру аналогічно екстракту.

Кислотність (Z) в міліграмах КОН на грам сухої сировини визначали за формулою:

$$Z = \frac{(V_c - V_B) \cdot 0,01 \cdot k \cdot 56,1 \cdot 250}{(m_2 - m_1) \cdot v \cdot 200}, \quad (4)$$

де V_c - об'єм розчину гідроксиду калію з концентрацією 0,01 моль/дм³, використуваного на титрування, см³;

V_B - об'єм розчину гідроксиду калію з концентрацією 0,01 моль/дм³, використуваного в холостому досліді, см³;

k – коефіцієнт поправки гідроксиду калію, розраховували за формулою (1);

250 – об'єм води використаної для приготування екстракту, см³;

200 – об'єм екстракту взятого для титрування, см³;

0,01 – молярна концентрація гідроксиду калію, моль/ дм³;

56,1 - молярна маса гідроксиду калію, г/моль;

m_2 - маса стакана для зважування з сировиною, г;

m_1 – маса стакана для зважування, г;

v - коефіцієнт перерахунку на суху сировину, розраховували за формулою (3).

За результат прийняли середнє арифметичне значення результатів двох паралельних експериментів, абсолютна різниця між якими не є більшою ніж 0,02 мг КОН/г. Результат експерименту округлили до другого десяткового знака.

Масова доля кислот в сировині у відсотках (в перерахунку на оцтову кислоту) визначається за формулою:

$$\omega = \frac{0,0006 \cdot (V_c - V_B) \cdot 250 \cdot (100 + X)}{(m_2 - m_1) \cdot 200}, \quad (5)$$

де 0,0006 – маса оцтової кислоти, що відповідає 1 см³ розчину гідроксиду калію концентрації точно 0,01 моль/дм³, г/см³;

V_c - об'єм розчину гідроксиду калію з концентрацією 0,01 моль/дм³, використуваного на титрування, см³;

V_B - об'єм розчину гідроксиду калію з концентрацією 0,01 моль/ дм³, використаного в холостому досліді, см³;

X – вологість сировини, %;

250 – об'єм води використаної для приготування екстракту, см³;

200 – об'єм екстракту взятого для титрування, см³;

0,01 – молярна концентрація гідроксиду калію, моль/ дм³;

56,1 - молярна маса гідроксиду калію, г/моль;

m_2 - маса стакана для зважування з сировиною, г;

m_1 – маса стакану для зважування, г.

Результати дослідження

Для дослідження основних чинників, які впливають на визначення кислотності використовували деревинні залишки сосни, лущиння соняшнику, ячмінну солому.

Подрібнення твердої сировини з метою прискорення процесу дифузії є однією з важливих стадій підготовки сировини, яка забезпечує повноту розчинності речовин. Для вивчення впливу ступеня подрібнення рослинної сировини на розчинність органічних речовин сировину подрібнювали до часток, що проходять крізь сито з діаметром отворів 0,5; 1,0; та 3,0 мм та проводили екстракцію при температурі 100 °С. Встановлено, що оптимальним ступенем подрібнення для екстракції даного виду сировини є розмір частинок від 0,5-1,0 мм (таблиця 1). З таблиці 1 видно, що зі збільшенням ступеня подрібнення загальна кислотність сировини зростає.

Для інтенсифікації процесу дифузії речовин з сировини необхідно враховувати чинник температури. Зі збільшенням температури розчинність компонентів збільшується. На підставі даних аналізу встановлено, що оптимальним розчинником для вилучення органічних речовин є кипляча вода (таблиця 2).

Таблиця 1

Значення загальної кислотності в залежності від ступеня подрібнення (дисперсності) сировини

Ступінь подрібнення (дисперсності) сировини, мм	Загальна кислотність деревинних залишків сосни, мг/г	% змінення загальної кислотності деревинних залишків	Загальна кислотність лузги соняшнику, мг/г	% змінення загальної кислотності лузги соняшнику	Загальна кислотність соломи, мг/г	% змінення загальної кислотності соломи
3,0	0,141	-	0,585	-	0,047	-
1,0	0,194	27,37	0,628	14,48	0,066	28,57
0,5	0,235	40,00	0,684	6,77	0,071	33,33

Таблиця 2

Значення кислотності в залежності від температури екстракції

Температура екстракції, °С	Загальна кислотність деревинних залишків сосни, мг/г	% змінення загальної кислотності деревинних залишків	Загальна кислотність лузги соняшнику, мг/г	% змінення загальної кислотності лузги соняшнику	Загальна кислотність соломи, мг/г	% змінення загальної кислотності соломи
20	0,214	-	0,638	-	0,069	-
50	0,248	13,75	1,270	49,76	0,123	43,99
100	0,397	46,09	1,401	54,44	0,131	47,33

Для визначення тривалості розчинення проводили екстракцію подрібненої сировини

киплячою водою в співвідношенні 1:25 при температурі 100 °С і постійному помішуванні. Через задані проміжки часу (30, 60, 90 хв.). Експериментальні дані свідчать про те, що розчинення органічних речовин достатньо проводити протягом 1 часу (таблиця 3).

Таблиця 3

Значення кислотності в залежності від часу екстракції

Час екстракції, хв.	Загальна кислотність деревинних залишків сосни, мг/г	Загальна кислотність лузги соняшнику, мг/г	Загальна кислотність соломи, мг/г
30	0,382	1,382	0,104
60	0,397	1,401	0,131
90	0,400	1,417	0,141

Таблиця 4

Значення кислотності в залежності від співвідношення сировина та екстрагент

Співвідношення, сировина та екстрагент	Загальна кисло- тність дере-винних залишків сосни, мг/г	Загальна кисло-тність лузги соня-шнику, мг/г	Загальна кисло- тність соломи, мг/г
1:10	0,032	0,213	0,034
1:25	0,093	0,375	0,043
1:50	0,214	0,638	0,069
1:60	0,227	0,647	0,068

Таблиця 5

Активна та загальна кислотність, яка визначена заведеною методикою

Тип сировини	Активна кислотність (рН)	Загальна кислотність, мг/г
Деревинні залишки	5,25	0,397
Лузга соняшнику	5,65	1,401
Солома	6,35	0,131
Пріла лузга соняшнику	4,25	5,693

Таблиця 6

Масова доля кислот в сировині (в перерахунку на оцтову)

Тип сировини	Вміст кислот (в перерахунку на оцтову), %
Деревинні залишки	0,11
Лузга соняшнику	0,37
Солома	0,03

Для визначення необхідної кількості води для екстракції були проведені дослідження залежності виходу органічних кислот від співвідношення сировини та екстрагенту, в результаті чого були підібрані оптимальні співвідношення для екстракції водою з співвідношенням 1:50 (таблиця 4). Під час екстракції 1:10 відбулося набрякання сировини, особливо інтенсивно набрякали деревинні залишки, після фільтрування з 100 см³

екстрагенту було отримано всього 25 см³ фільтрату.

Врахувавши чинники, які впливають на кислотність, визначили за методикою активну (рН) та загальну кислотність (таблиця 5). Загальна кислотність лузги соняшнику більша, а активна менша, ніж у деревинних залишків це обумовлена тим, що лузга соняшника містить 4-5 % жирних кислот, які погано дисоціюють у воді, але з лугом вступають у хімічну реакцію.

Масова доля кислот в сировині у відсотках (в перерахунку на оцтову) визначається за формулою 5 та приведена в таблиці 6.

Висновки

Розроблена методика для визначення загальної та активної кислотності, яка відрізняється від відомих методик тим, що дозволяє визначити активну та загальну кислотність за умовами різного подрібнення рослинної біомаси та визначити кількість необхідної луги для нейтралізації кислот. Це дає можливість попередити корозійно-механічний знос пресового обладнання в кислотному середовищі та визначити якість сировини.

Найбільшу загальну кислотність має лузга соняшнику, потім деревинні залишки, а найменшу солома. Пріла сировина, яка зберігалась у вологому середовищі збільшує свою загальну кислотність в 5-8 раз. Так пріла лузга соняшнику, яка не має сторонніх запахів та зовнішніх негативних ознак, має загальну кислотність 5,693 мг/г.

Знання кислотності дозволить при розробці нового обладнання робити правильний вибір матеріалу робочих органів, яке контактує з сировиною для виробництва паливних брикетів та пеллетів з рослинної біомаси.

Основними чинниками, які впливають на визначення кислотності є ступінь подрібнення, температура, час екстрагування та співвідношення сировини і екстрагенту. При збільшенні температури та ступеня подрібнення загальна кислотність зростає.

Список літератури

1. Моисеев А.В. Износостойкость дереворежущего инструмента / А.В. Моисеев. – М.: Лесная промышленность, 1981. – 112с.
2. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сержент. - М.: Химия, 1964. - 179 с.
3. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы / Н.И. Никитин. – Москва-Ленинград, АН СССР, Институт высокомолекулярных соединений, 1962. - 711 с.
4. Никитин В.М. Химия древесины и целлюлозы / В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. - М.: Лесная промышленность, 1978. - 368 с.
5. Азаров В.И. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. - СПб.: СПбЛТА, 1999. - 628 с.
6. Васечкин В.С. Технология экстрактивных веществ дерева / В.С. Васечкин. - Москва-Ленинград: Гослесбумиздат, 1953. - 430 с.
7. Швец А. В. Брикетирование отходов биомассы / А.В. Швец // "Сотрудничество для решения проблемы отходов": II Международная конференция, 9-10 февраля 2005 г.: тезисы докладов. - Харьков: ИНЖЭК, 2005. - С. 336-340.
8. Евстигнеев Э.И. Химия древесины: Учеб. пособие / Э.И. Евстигнеев. - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2007. – 140 с.

References

1. Moiseyev A.V. Iznosostoykost derevorezhushchego instrumenta / A.V. Moiseyev. – М.: Lesnaya

promyshlennost, 1981. – 112s.

2. Albert A. *Konstanty ionizatsii kislot i osnovaniy / A. Albert, Ye. Serzhent. - M.: Khimiya, 1964. - 179 s.*

3. Nikitin N.I. *Khimiya drevesiny i tsellyulozy / N.I. Nikitin. – Moskva-Leningrad, AN SSSR, Institut vysokomolekulyarnykh soyedineniy, 1962. - 711 s.*

4. Nikitin V.M. *Khimiya drevesiny i tsellyulozy / V.M. Nikitin, A.V. Obolenskaya, V.P. Shchegolev. - M.: Lesnaya promyshlennost, 1978. - 368 s.*

5. Azarov V.I. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov: Uchebnik dlya vuzov / V.I. Azarov, A.B. Burov, A.B. Obolenskaya. - SPb.: SPbLTA, 1999. - 628 s.*

6. Vasechkin V.S. *Tekhnologiya ekstraktivnykh veshchestv dereva / V.S. Vasechkin. - Moskva-Leningrad: Goslesbumizdat, 1953. - 430 s.*

7. Shvets A. V. *Briketirovaniye otkhodov biomassy / A.V. Shvets // "Sotrudnichestvo dlya resheniya problemy otkhodov": II Mezhdunarodnaya konferentsiya, 9-10 fevralya 2005 g.: tezisy dokladov. - Kharkov: INZhEK, 2005. - S. 336-340.*

8. Evstigneyev E.I. *Khimiya drevesiny: Ucheb. posobiye / E.I. Yevstigneyev. - SPb.: Izd-vo Politekhn. un-ta, 2007. – 140 s.*

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОЙ И ОБЩЕЙ КИСЛОТНОСТИ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ И ПЕЛЛЕТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Аннотация: представлена методика и определена активная (pH) и общая кислотность сырья для производства топливных брикетов и пеллетов из растительной биомассы, которая необходима для определения качества сырья и количества щелочи для нейтрализации слабокислой среды. Были исследованы основные параметры и факторы, которые влияют на точность определения.

Ключевые слова: общая кислотность, активная кислотность, растительная биомасса, брикеты, пеллеты, коррозионно-механический износ.

DEVELOPMENT OF METHODS AND DETERMINATION OF ACTIVE AND TOTAL ACIDITY OF RAW MATERIALS FOR PRODUCTION OF FUEL BRIQUETTES AND PELLETS OF BIOMASS

Summari: presents the technique to determination of the active (pH) and total acidity of raw materials for production of fuel briquettes and pellets of plant biomass, which is necessary for determining raw material quality and quantity of alkali to neutralize the acid environment. Were examined basic parameters and factors that affect the accuracy of the determination.

Keywords: total acidity, active acidity, plant biomass, briquettes, pellets, corrosion and mechanical wear.