

УДК 621.891

**РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНОЇ ТА ЗАГАЛЬНОЇ
КИСЛОТНОСТІ ПОВЕРХОНЬ ПАЛИВНИХ БРИКЕТІВ З ДЕРЕВИНИХ
ВІДХОДІВ, ЯКІ КОНТАКТУЮТЬ З РОБОЧИМ ОРГАНАМИ ПРЕСУ**

Цимбал Б. М. аспірант

*(Харківський національний технічний університет сільського господарства
імені Петра Василенка)*

Наведена методика та досліджена активна (рН) та загальна кислотність паливних брикетів з деревинних відходів, які контактують з робочим органами пресу, яка необхідна для визначення якості брикетів та кількості луги для нейтралізації кислого середовища. Графічним шляхом був визначений рівень рН при якому визначали рівень загальної кислотності. Проведено порівняння збільшення загальної та активної кислотності до та після піролізу.

Вступ. Деревинна тирса, лузга соняшнику, лушпиння гречки та рису, відходи зернового виробництва, солома, очерет, костриця льону та інша біомаса, яка використовується для виробництва паливних брикетів та пеллетів має низьку вологість, до 10%. Висока температура до 450°C та тиск, які виникають на

поверхні металу, при пресуванні біомаси призводить до піролізу, а продукти, які виділяються під час нього, впливають на протікання корозійних процесів. Продукти хімічної взаємодії кислот та металу видаляються з поверхні робочих органів при їх терті по деревині. 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 продуктів піролізу та механічних домішок, що значно збільшує корозію [1].

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

Огляд літературних джерел за напрямком досліджень. 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 піроліз, пірогенетичне розкладання, термоліз з утворення газоподібних продуктів – вуглекислого газу, окису вуглеводу, метану та інших, рідких речовин та твердого залишку – деревинного вугілля [2]. Газоподібні та рідкі продукти виділяються у вигляді парогазової суміші, при охолодженні якої утворюється дистилат, який розділяється на підсмолянну воду (жижку) та деревину смоли. При переробці жижки виділяється оцтова кислота, метиловий спирт та інші продукти, при розгонці деревинної смоли – інгібітори (фракція, яка має феноли). У середньому під час сухої перегонки деревини отримують 32-38% вугілля, 45-50% рідких речовин, 16,5-18% газоподібних продуктів [3]. Наприклад при перегонці берези утворюється агресивні продукти такі, як метан 0,19%, оцтова кислота 7,08%, метиловий спирт, ацетон 0,19%, метилацетат 0,02%, вода 27,81% та інші речовини, які призводять до зношення поверхні робочих органів [4]. Основою піролізу деревини є вільнорадикальні реакції термодеструкції геміцелюлоз, целюлози та лігніну, протікаючи у відповідності при 200-260, 240-350 та 250-400°C; співвідношення констант швидкостей при 320°C складає 10:1:0,25. Константа швидкості піролізу деревини вище, ніж у целюлози. Наприклад при 350°C для різних порід деревини знаходиться у діапазоні $2,8 \cdot 10^{-3}$ до $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Піроліз деревини є екзотермічним процесом, при якому виділяється велика кількість теплоти 1150 кДж/кг [2-4].

Питома вага жижки 1,025-1,035, кислотність від 7 до 12%, складається з 380 індивідуальних хімічних речовин. Основні групи:

- кислотна, жирні кислоти гомологічного ряду оцтової кислоти (мурашина, пропінова, масляна, валер'янова) з перевагою до 80% оцтової;
- спиртова – метанол з домішкою алілового спирту;
- ефірно – метилацетат, етилацетат та ін.;
- альдегідна – формальдегід, ацетальдегід та ін.
- кетона - ацетон, метилкетон.

Склад жижки залежить від породи перевуглеваної деревини, її вологості та умов введення процесу. При перевугленні березової деревини, висушеної до

вологості 8-10%, вихід жижки складає 280-295 кг/м³, з повітряно-сухої отримується 350-380 кг/м³ жижки та т. і. З 1 м³ деревини берези отримується більше жижки, ніж з осіни, тому що березова деревина має більш високу щільність. Процес розкладання сухої та вологої деревини протікає по різному. Суха деревина, вологістю менше 10 %, виділяє при розкладанні більш тепла за одиницю часу, ніж сира; екзотермічна реакція починається швидше та йде більш бурно, процес прискорюється, вихід вугілля знижується. При розкладанні вологої деревини процес саморегулюється: температура знижується через більше витрачання тепла на випаровування вологи, екзотермічна реакція розтягується та швидкість обвуглювання зменшується, внаслідок чого вихід кислот та вугілля підвищується. Значний вплив на вихід продуктів, зокрема оцтової кислоти, надає фракції деревини. Так, з чурок отримується на 8% більше оцтової кислоти, ніж з метрових відрізків [5].

Мета дослідження – розробити методику та визначити активну та загальну кислотність поверхонь паливних брикетів та пеллетів з деревини. Графічним шляхом визначити рівень рН при якому визначається рівень загальної кислотності. Порівняти загальну та активну кислотність до та після піролізу.

Матеріали та методи дослідження. Методика визначення кислотності паливних брикетів та пеллетів з рослинної біомаси основана на ГОСТ 28351-89 «Продукти хімічні органічні. Методи визначення кислотності і лужності» та на ГОСТ Р 52101-2003 «Оцти з харчової сировини. Загальні технічні умови». Її основою є метод потенціометричного титрування світло- або темнозбарвленого екстракту сировини, водним розчином гідроксиду натрію. 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 пробовідбірником відбирали проби по 500 г.

Для проведення дослідження використовували наступну апаратуру, реактиви та розчини, які вказані в ГОСТ 28351-89 та ГОСТ Р 52101-2003.

Для визначення коефіцієнту поправки розчину гідроксиду натрію 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 натрію, n , розраховували за формулою:

$$n = \frac{10^{-(14-pH)}}{0,1}, \quad (1)$$

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

рН – активна кислотність гідроксиду натрію;

0,1 – задана концентрація розчину гідроксиду натрію, моль/дм³.

Середню пробу ретельно перемішували, відбирали близько 100 г. Для приготування водного розчину брали піпеткою 5 см³ досліджуваного матеріалу та

звішували з тієї ж точністю, вливали в конічну колбу і наливали частину дистильованої води об'ємом 250 см³ та температурою 20±2 °С. Сировину збовтували обережним перемішуванням суміші. Воду, яка залишилась використовували для змивання продукту зі стінок колби. Розчин фільтрували крізь воронку за допомогою фільтру, який промивали водою. Відміряли 100 см³ фільтрату та кількісно переносили в хімічний стакан.

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 натрію з концентрацією розчину 0,1 моль/дм³ по рН- або іонометру, при цьому використовували магнітну мішалку. Графічним методом Туббса визначили крапку переходу з кислого середовища в лужне. Для цього в досліджуваній розчин приливали гідроксид натрію невеликими порціями кожного разу відмічали показання приладу. Поблизу крапки переходу кількість луги зменшували до 0,1 мл та титрування продовжували до рН 11 та більше. За отриманими даними будують криву титрування, відкладають на вісі абсцис кількість витраченої луги (у мл) та на вісі ординат – відповідне значення рН [6].

Аналогічно, без проби проводили холостий дослід. Для цього дистильовану воду титрували гідроксидом натрію з концентрацією розчину 0,1 моль/дм³ до рН визначеною графічно, по рН- або іонометру аналогічно екстракту.

Кислотність (X) в міліграмах NaOH на грам сухої сировини визначали за формулою:

$$X = \frac{(V_c - V_B) \cdot 0,1 \cdot n \cdot 39,997 \cdot 250}{m_{ж} \cdot 20}, \quad (2)$$

де V_c - об'єм розчину гідроксиду натрію з концентрацією 0,1 моль/дм³, використуваного на титрування, см³;

V_B- об'єм розчину гідроксиду натрію з концентрацією 0,1 моль/дм³, використуваного в холостому досліді, см³;

n – коефіцієнт поправки гідроксиду натрію, розраховували за формулою (1);

m_ж – маса жижки використаної для титрування, г;

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

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

0,1 – молярна концентрація гідроксиду натрію, моль/дм³;

39,997 - молярна маса гідроксиду натрію, г/моль.

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

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

$$\omega = \frac{0,006 \cdot (V_c - V_B) \cdot 250}{m_{ж} \cdot 20}, \quad (5)$$

де 0,006 – маса оцтової кислоти, що відповідає 1 см³ розчину гідроксиду натрію концентрації точно 0,1 моль/дм³, г/см³;

Результати дослідження. Для дослідження активної та загальної кислотності паливних брикетів була взята деревинна жижка, яка є продуктом піролізу та накопичується на внутрішніх та зовнішніх поверхнях брикетів.

Для знаходження крапки еквівалентності були побудовані криві титрування. На рис. 1 зображена інтегральна крива титрування деревинної жишки 0,1 нормальним розчином гідроксиду натрію. Завдяки методу Гоббса була визначена крапка переходу з кислого середовища в лужне та кінцева крапка титрування, середні значення для двох паралельних вимірювань відповідно склали 8,4 рН та 11,4 мл 0,1 нормального розчину гідроксиду натрію. Для більш точнішого визначення крапки еквівалентності були побудовані диференціальні криві першого та другого порядку, рис. 2 та 3.

В таблиці 1 приведена активна, загальна кислотність та вміст кислот (в перерахунку на оцтову) деревинної жишки та залишків, які визначені за приведеною методикою. Під час пресування деревинних залишків відбувається піроліз, що зменшує активну кислотність в 1,5 рази, збільшує загальну кислотність в 407 раз та вміст кислот (в перерахунку на оцтову) на 16,38 %.

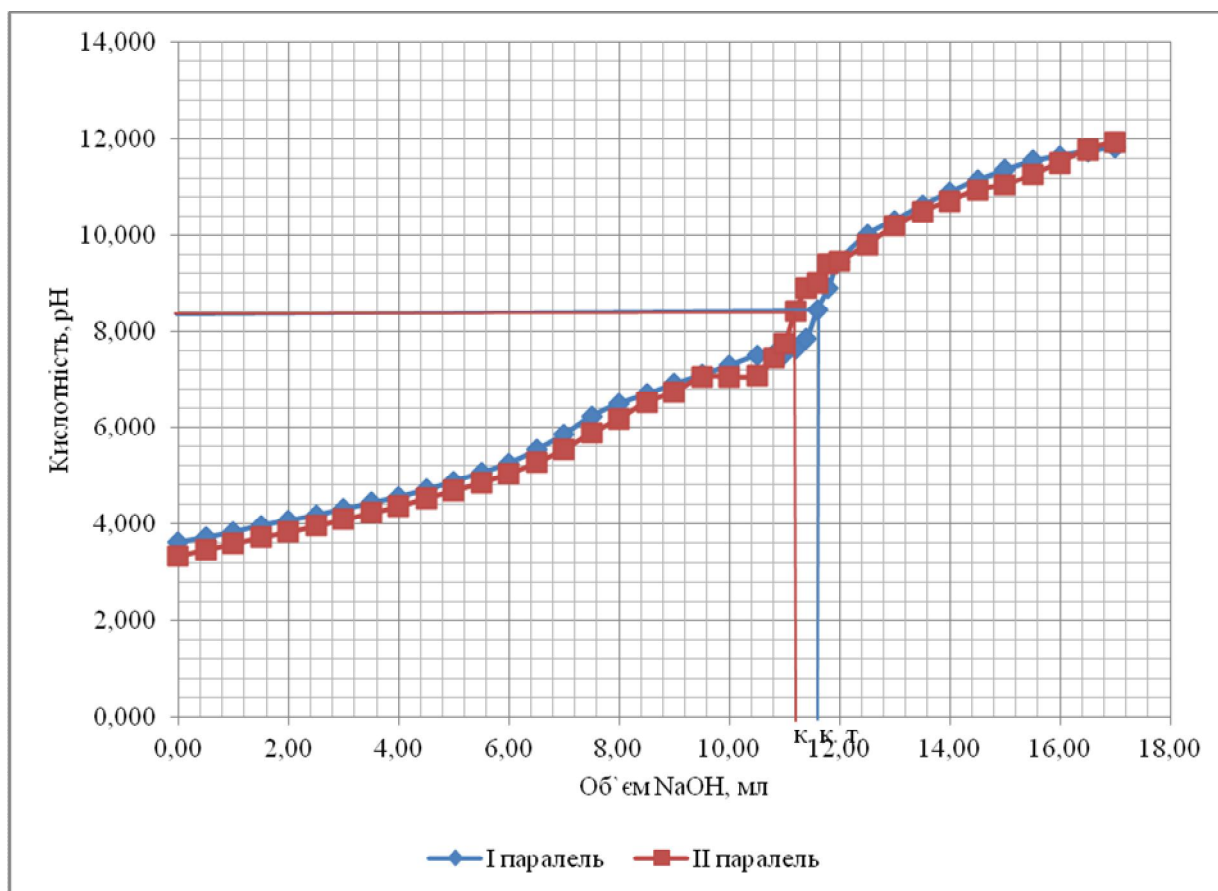


Рисунок 1. Інтегральна крива титрування деревинної жишки 0,1 нормальним розчином гідроксиду натрію

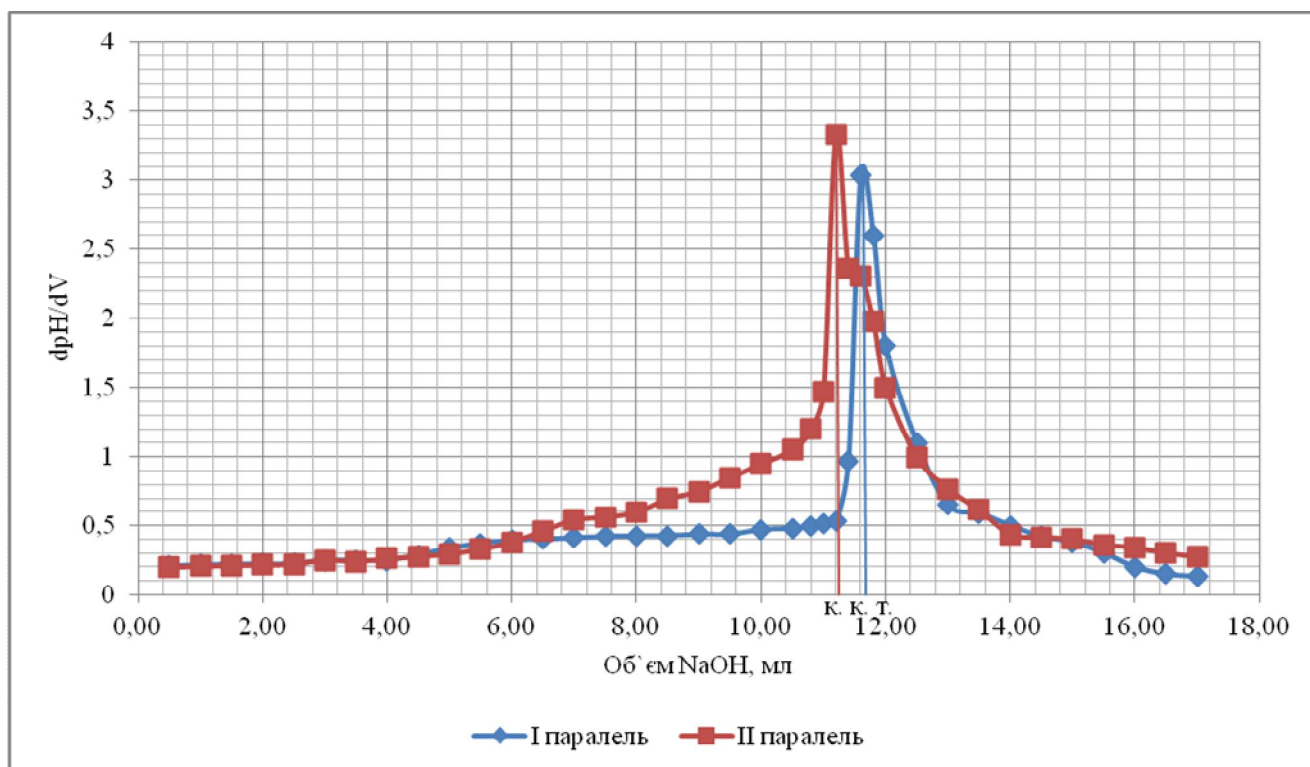


Рисунок 2. Диференціальна крива титрування I порядку деревинної жижки 0,1 нормальним розчином гідроксиду натрію

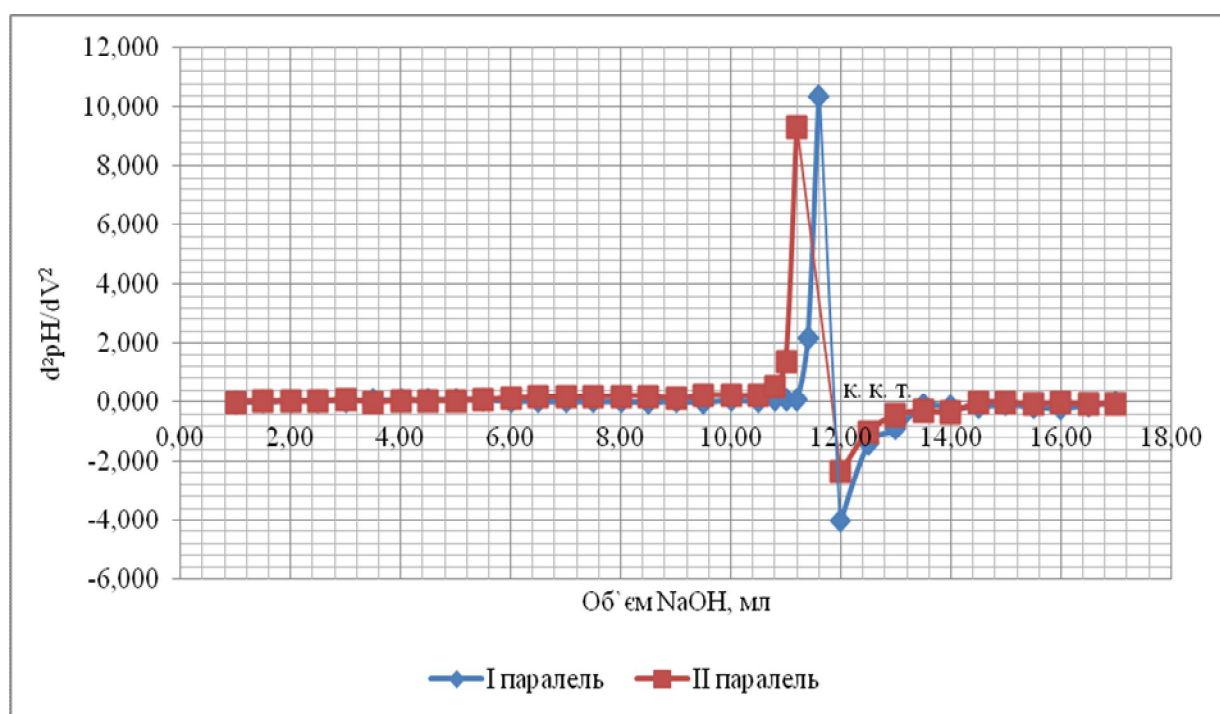


Рисунок 3 - Диференціальна крива титрування II порядку деревинної жижки 0,1 нормальним розчином гідроксиду натрію

Таблиця 1 - Активна, загальна кислотність та вміст кислот (в перерахунку на оцтову) деревинної жижки та залишків, які визначені за приведеною методикою

Тип сировини	Активна кислотність (рН)	Загальна кислотність, мг/г	Вміст кислот (в перерахунку на оцтову), %
Жижка деревинна	3,48	109,931	16,49
Деревинні залишки	5,25	0,270	0,11

Висновки

1. Розроблена методика для визначення загальної та активної кислотності, яка відрізняється від відомих методик тим, що дозволяє визначити активну та загальну кислотність паливних брикетів, а саме деревинної жижки, яка є рідким продуктом піролізу деревинних залишків. Визначити кількість необхідної луги для нейтралізації кислот. Це дає можливість попередити корозійно-механічний знос в кислотному середовищі та визначити якість паливних брикетів.

2. Піроліз деревинних залишків зменшує їх активну кислотність в 1,5 рази, збільшує загальну кислотність в 407 раз та вміст кислот (в перерахунку на оцтову) на 16,38 %.

3. При розробці нового обладнання знання кислотності деревинних брикетів дозволить зробити правильний вибір матеріалу робочих органів обладнання, яке контактує з продуктом під час виробництва паливних брикетів та пеллетів з рослинної біомаси.

Список літератури

1. Моисеев А.В. Износостойкость дереворежущего инструмента / А.В. Моисеев. – М.: Лесная промышленность, 1981. – 112 с.
2. Козлов В.Н. Пиролиз древесины / В.Н. Козлов. - М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 282 с.
3. Корякин, В. И. Термическое разложение древесины/ В. И.Корякин // Л.: Гослесбумиздат, -1962. -678 с.
4. Гордов Л. В. Технология и оборудование лесохимических производств: Учебник для техникумов. 5-е изд. Перераб / Л. В. Гордов, С. О. Скворцов, В. И. Лисов. - М.: Лесн. пром-сть, 1988. - 360 с.
5. Большая советская энциклопедия : в 30 т. / гл. ред. А. М. Прохоров. — 3-е изд. — М. : Советская энциклопедия, 1969—1978.
6. Определение титруемой кислотности натуральных пищевых красителей [Электронный ресурс]: (Сайт) / Натуральные Пищевые красители / – Электрон. дан. – 2014. – Режим доступа: <http://msd.com.ua/naturalnye-pishhevye-krasiteli/opredelenie-titruemoj-kislotnosti-naturalnyx-pishhevyyh-krasitelej/>. – Название с экрана.

Аннотация

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОЙ И
ОБЩЕЙ КИСЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ
ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ОТХОДОВ, КОТОРЫЕ КОНТАКТИРУЮТ С
РАБОЧИМИ ОРГАНАМИ ПРЕССА**

Цымбал Б. М.

Приведена методика и определена активная (рН) и общая кислотность топливных брикетов из древесины отходов, которые контактируют с рабочими органами пресса, которая необходима для определения качества брикетов и количества щелочи для нейтрализации кислой среды. Графическим путем был определен уровень рН при котором определяли уровень общей кислотности. Приведено сравнение увеличение общей и активной кислотности до и после пиролиза.

Abstract

**THE METHODOLOGY AND DEFINITIONS OF ACTIVE AND TOTAL
ACIDITY OF SURFACES OF FUEL BRIQUETTES FROM WOOD WASTE,
WHICH ARE IN CONTACT WITH THE WORKING BODIES OF THE PRESS**

Tsymbal B. M.

It is given methodology and defined active (pH) and total acidity of fuel briquettes of wood waste, which are in contact with the working bodies of the press, which is necessary to determine the quality of the briquettes and the quantity of alkali to neutralize the acidic environment. The pH was determined by the graphic at which determined the level of total acidity. It is given comparing of the increase of the total and active acidity before and after pyrolysis.

Рецензент: д.т.н., профессор Войтов В.А.