

УДК 662.62

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУКОКСА ИЗ КОСТРЫ ЛЬНА МЕТОДОМ МЕДЛЕННОГО ПИРОЛИЗА

¹Асильбеков А.К., ^{1,2}Горшков А.С., ^{1,2}Ларионов К.Б.

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: aka2@tpu.ru;

²ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева»,
Кемерово

Исследован процесс медленного пиролиза костры льна с получением полукокса. Исходный образец характеризовался высоким содержанием летучих веществ (78,3%) и типичной теплотой сгорания для биомассы (19,7 МДж/кг). Температура пиролиза, которая составила 450 °С, предварительно была определена методом термического анализа, проводимого в инертной среде аргона при скорости нагрева 10 °С/мин. Для организации процесса пиролиза был использован цилиндрический реактор, к которому осуществлялся подвод тепла (нагретого до заданной температуры воздуха) для обеспечения косвенного нагрева образца. В качестве обдуваемой среды (агента) использовался поток азота. Было установлено, что процесс пиролиза сопровождался выделением CO₂ (3,5 об. %), CO (2,2 об. %) и CH₄ (1,5 об. %), содержащихся в неконденсируемых газофазных продуктах. Массовый остаток образующегося полукокса составлял 32,0±0,6% со значением теплоты сгорания Q_i^r = 30,4 МДж/кг и выходом летучих соединений V^{daf} = 13,7 мас. %. По данным растровой электронной микроскопии было установлено, что частицы полукокса имели неоднородную поверхность с наличием большого количества открытых пор, трещин и каналов. Полученный продукт может найти применение в качестве топлива, прекурсора активированного угля, сорбента, наполнителя, удобрения и катализатора.

Ключевые слова: костра льна, пиролиз, полукок, неконденсируемые газофазные продукты, технические характеристики

SLOW PYROLYSIS OF FLAX STRAW WITH OBTAINING SEMI-COKE

¹Asilbekov A.K., ^{1,2}Gorshkov A.S., ^{1,2}Larionov K.B.

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: aka2@tpu.ru;

²T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo

The slow pyrolysis of flax straw for the production of semi-coke has been studied. The initial sample was characterized by a high volatile matter content (78.3%) and a typical combustion heat for biomass (19.7 MJ/kg). The pyrolysis temperature – 450 °C – was preliminarily determined by thermal analysis carried out in an inert atmosphere of argon at 10 °C/min heating rate. To organize the process, a cylindrical reactor with indirect heating by air was used. The temperature of hot air was set by heater. A nitrogen was used as an inert agent. It was continuously blown through the reactor space. It was found that the pyrolysis was accompanied by releasing of CO₂ (3.5 vol. %), CO (2.2 vol. %) and CH₄ (1.5 vol. %). They were contained in non-condensable gas-phase products. The residual mass of formed semi-coke was 32.0±0.6%, its calorific value Q_i^r was 30.4 MJ/kg and a yield of volatile compounds V^{daf} – 13.7 wt. %. According to scanning electron microscopy, it was found that semi-coke particles had an inhomogeneous surface with a large number of open pores, cracks and channels. The obtained product can be used as a fuel, activated carbon precursor, sorbent, filler, fertilizer, and catalyst.

Keywords: flax straw, pyrolysis, semi-coke, non-condensable gas-phase products, technical characteristics

Предприятия по переработке льна занимаются выпуском ткани, нетканых полотен, веревок, шпагата, медицинских расходных материалов, производством масла и семени. В качестве образующихся отходов (вторичного сырья) данного вида промышленности являются треста, костра, солома и жмых [1]. Костра представляет собой одревесневшие частицы мелкой соломы стебля льна (70% массы стебля) и состоит из стойких соединений, таких как целлюлоза, лигнин, высокополимерные пентозаны с наличием жиров, воска, смолы и гемицеллюлозы [2].

Пылевидная фракция (отделенная от волокна) применима при производстве плиты и фанеры, а также комбинированных ДСП, её преимуществом перед древесными отхо-

дами является более низкая влажность [2, 3]. Также костра используется в качестве твердого топлива в виде брикетов, гранул и пеллет, которые применимы для твердотопливных котельных агрегатов со слоевым сжиганием. При этом теплота сгорания такого топлива находится в диапазоне 17–18,6 МДж/кг [4], что соответствует древесным опилкам и другим типам биомассы [5].

Одним из путей увеличения энергетической ценности данного вида топлива является пиролиз костры с получением полукокса. Также это обусловлено высоким потенциалом технологии в части экологичности и вариативности получаемых продуктов (полукок, жидкие углеводороды и неконденсируемый газ) [6]. Большин-

ством исследователей [7] в предметной области установлено, что основными факторами, влияющими на качество продуктов и их материальный баланс, являются температура и скорость нагрева сырья. Регулирование процесса данными параметрами позволяет обеспечивать более высокую степень карбонизации получаемых продуктов, в частности полукокса.

Настоящее исследование направлено на проведение эксперимента по определению и апробации технологических условий производства полукокса из костры льна методом медленного пиролиза.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного сырья использован вторичный продукт переработки льна, полученный с предприятия по выращиванию и переработке данного сырья, выпускающего изделия технического назначения (г. Асино, Томская область, Россия). Предварительно образец (с размером фракции до 30 мм) подвергался измельчению в режущей мельнице с последующим фракционированием на ситах с размером ячеек менее 0,5 мм.

Для определения оптимальной температуры пиролиза исследуемого образца был выполнен термический анализ с помощью дифференциального термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия). Анализ проводился в инертной среде аргона (в условиях атмосферного давления) при скорости нагрева 10 °С/мин до температуры 800 °С. Скорость газового потока (аргон) составляла 150 мл/мин. Масса образца – 10 мг.

Характеристики процесса термического разложения (начальная и конечная темпера-

тура интенсивного разложения T_d и T_f соответственно, максимальная скорость процесса w_{max} при характерной температуре T_{max}) были определены графическим методом [8] с использованием данных ТГ и ДТГ.

Получение полукокса осуществлялось с помощью экспериментальной установки медленного пиролиза, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

В цилиндрический реактор с неподвижным слоем, работающий в периодическом режиме, загружался измельченный образец вторичного продукта переработки льна (масса образца 4 г). Далее к нижней части реактора подводилась теплота (косвенным способом) путем предварительного нагрева воздуха терморегулируемым теплонагревателем LHS 61L PREMIUM (LEISTER, Швейцария) мощностью 16 кВт (максимальная температура нагрева 650 °С). Воздух к термонагревателю подводился с помощью вентилятора высокого давления AIRPACK (LEISTER, Швейцария). Температура греющей среды составляла 450 °С (определена из данных термического анализа). Контроль температуры внутри реактора осуществлялся непрерывно с помощью установленной термопары Т, подключенной к регистратору Термодат-25Е6 (Термодат, Россия) с функцией электронного самописца. Камера реактора в процессе пиролиза образца непрерывно продувалась азотом, расход которого составлял 2 л/мин.

Образующиеся в процессе пиролиза парогазовые продукты подвергались охлаждению посредством их барботирования в воде. Неконденсируемые газофазные продукты пиролиза исследовались с помощью поточного газоанализатора Тест-1 (БОНЭР, Россия).



Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки пиролиза биомассы

Первая стадия проведения экспериментального исследования связана с нагревом реактора и образца (косвенным способом) до заданной температуры ($T_g = 450\text{ }^\circ\text{C}$). Скорость нагрева составляла $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, что характерно для процесса медленного пиролиза. Данная стадия сопровождается испарением внешней и связанной влаги и последующим началом возгонки летучих соединений (целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин) [9]. При достижении заданной T_g в реакторе поддерживалась постоянная температура до окончания процесса пиролиза (II стадия). Процесс пиролиза считался завершённым в случае отсутствия газофазных соединений в виде CO , CO_2 , CH_4 и H_2 , которые количественно фиксировались с помощью поточного газоанализатора. Далее следовало охлаждение реактора (III стадия) для исключения самовозгорания полукокса, образующегося в процессе пиролиза. Скорость нагрева и охлаждения реактора изменялась посредством регулирования частоты переменного тока воздушного нагнетателя. Технические характеристики исходного образца и полученного полукокса

(влажность, выход летучих соединений, зольность и теплота сгорания) были определены в соответствии со стандартными методиками: ГОСТ Р 52911-2013, ГОСТ Р 55660-2013, ГОСТ 11022-95 и ГОСТ 147-2013 соответственно. Для определения теплоты сгорания был использован бомбовый калориметр АБК-1 (Русские энергетические технологии, Россия).

Исследование изменения морфологии частиц было выполнено с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6000С (JEOL, Япония).

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты технического анализа исходного образца (вторичный продукт переработки льна). Образец характеризуется высоким значением содержания летучих соединений, низкой зольностью и сопоставимым значением теплоты сгорания относительно других твердых топлив, что в целом характерно для биомассы [10].

Таблица 1

Технические характеристики исходного образца

Технические характеристики			
Влажность W^r	Выход летучих V^{daf}	Зольность A^d	Теплота сгорания ^r
мас. %			МДж/кг
9,4	78,3	3,6	19,7

Примечание. r – рабочее состояние, d – сухое состояние, daf – сухое беззольное состояние.

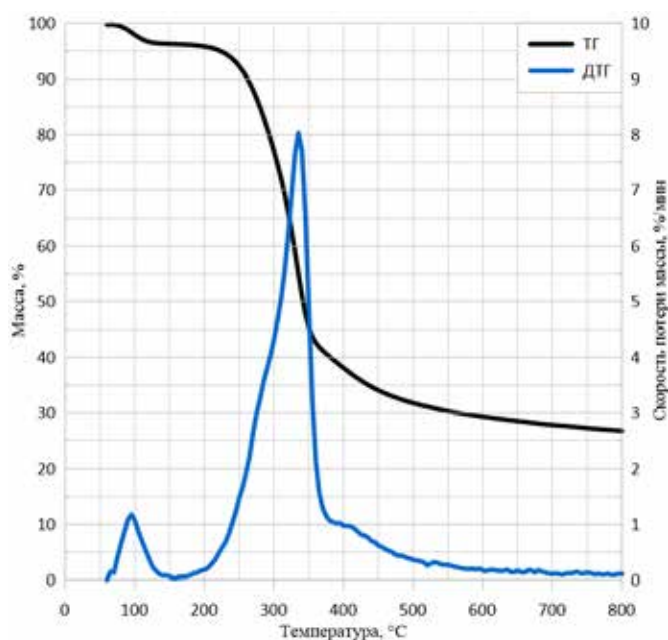


Рис. 2. TG- и DTG-профили, характеризующие процесс термического разложения образца

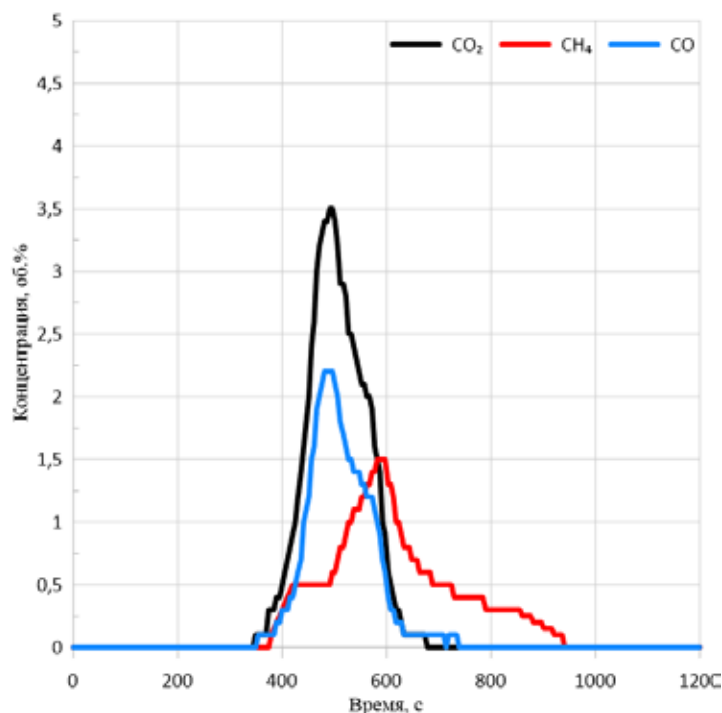


Рис. 3. Изменение содержания концентрации соединений CO_2 , CO , CH_4 идентифицируемых в неконденсируемых газофазных продуктах пиролиза

Результаты термического анализа образца костры льна в виде ТГ- и ДТГ-профилей представлены на рис. 2.

Первая стадия процесса термического разложения связана с удалением абсорбированной влаги ($\Delta m = 3,4\%$) до $130\text{ }^\circ\text{C}$. Последующая потеря массы в количестве 61% в температурном интервале $220\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ связана с разложением гемицеллюлозы ($220\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$), целлюлозы ($300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$) и лигнина ($250\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$) [11]. Профиль ДТГ, характеризующий процесс термического разложения (температурный интервал $220\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$) имеет мономодальный вид. Максимальная скорость реакции термического разложения w_{\max} составляет 8% /мин при соответствующей температуре $T_{\max} = 337\text{ }^\circ\text{C}$.

По данным ТГ (рис. 2) температуры начала T_d и окончания T_f интенсивного разложения в инертной среде составляют $235\text{ }^\circ\text{C}$ и $450\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Остаточная масса образца (полукокса) при температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$ составляет около 34% . Данная температура была выбрана для проведения последующего пиролиза в экспериментальной установке (рис. 1).

По результатам проведения процесса пиролиза исследуемого образца костры льна, масса образующегося углеродного остатка (полукокса) составила около $32 \pm 0,6\text{ мас.}\%$,

что коррелирует с данными термического анализа (рис. 2).

На рис. 3 приведены зависимости изменения концентраций, образующихся в процессе пиролиза неконденсируемых газофазных соединений.

Зависимость изменения выхода идентифицированных соединений характеризуется мономодальными профилями со значением максимальных концентраций для $CO_2 = 3,5\text{ об.}\%$, $CO = 2,2\text{ об.}\%$ и $CH_4 = 1,5\text{ об.}\%$. Более высокое значение концентрационного максимума образующегося диоксида углерода относительно других соединений может быть связано с высоким содержанием кислорода в составе исходного образца, что свойственно подобному типу материалов (биомассе [12]).

В табл. 2 представлены результаты технического анализа полученного углеродного остатка (полукокса). В результате карбонизации костры льна методом пиролиза наблюдается значительное снижение содержания летучих соединений и, как следствие, увеличение теплоты сгорания (до значения, сопоставимого с металлургическим коксом [13]) и зольного остатка. Последний после сжигания может быть использован в качестве удобрения в сельскохозяйственной отрасли.

Таблица 2

Технические характеристики полученного полукокса

Образец	Технические характеристики			
	Влажность W^r	Выход летучих V^{daf}	Зольность A^d	Теплота сгорания Q_i
	мас. %			МДж/кг
Полукокс из льна	2,4	13,7	11,5	30,4

Примечание. r – рабочее состояние, d – сухое состояние, daf – сухое беззольное состояние.

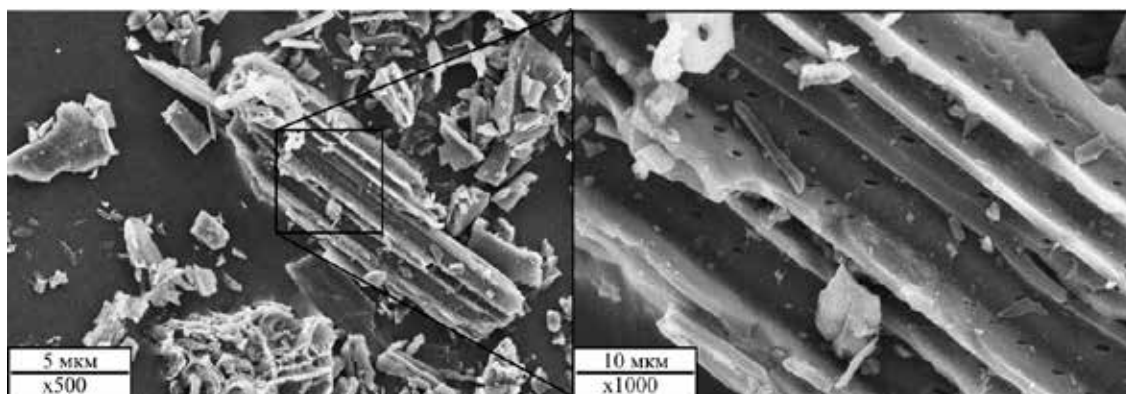


Рис. 4. Снимки РЭМ частиц полученного образца полукокса

На рис. 4 представлены микрофотографии частиц полученного полукокса.

Образец полукокса состоит из ограниченных частиц неправильной формы с неоднородной поверхностью, на которой содержится множество более мелких фрагментов. Также на поверхности частиц можно наблюдать наличие образовавшихся в результате выхода летучих соединений большого количества пор, трещин и каналов.

Заключение

В данной работе представлено исследование, описывающее медленный пиролиз костры льна, являющейся отходом производства. Данный тип биомассы подвергался термическому разложению в реакторе с неподвижным слоем с воздушным нагревом при температуре 450 °С. Процесс протекал при скорости нагрева 20 °С/мин в присутствии инертного агента. Максимальные концентрации CO_2 , CO и CH_4 в течение процесса составили 3,5 об.%, 2,2 об.% и 1,5 об.% соответственно. Углеродный остаток, полученный в количестве 32,0±0,6%, характеризуется увеличением по сравнению с исходным образцом зольности и теплоты сгорания в 3,2 и 1,5 раз соответственно.

Полученный продукт может найти применение в качестве топлива, прекурсора

активированного угля, сорбента, наполнителя, удобрения и катализатора [2]. Полукокс, полученный при низких температурах пиролиза и применяемый в качестве твердого топлива, за счет остаточного содержания летучих веществ отличает хорошая реакционная способность, но из-за этого же повышается количество мелкодисперсной золы уноса [14]. Также данный продукт может найти применение при совместном сжигании с классическими топливами с целью снижения эмиссии CO и NO_x и улучшения кинетики горения [15].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № FZES-2021-0008 и № FSWW-2020-0022).

Список литературы

1. Угрюмов С.А., Боровков Е.А., Щербаков А.Е. Разработка технологической последовательности производства композиционной фанеры с применением костры льна // Лесной вестник. 2007. № 6. С. 120–122.
2. Mukhambet Y., Shah D., Tatkeeva G., Sarbasov Y. Slow pyrolysis of flax straw biomass produced in Kazakhstan: Characterization of enhanced tar and high-quality biochar. Fuel. 2022. Vol. 324. P. 1–10.
3. Aqsha A., Tijani M.M., Moghtaderi B., Mahinpey N. Catalytic pyrolysis of straw biomasses (wheat, flax, oat and barley) and the comparison of their product yields. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2017. Vol. 125. P. 201–208.

4. Rabbat C., Awad S., Villot A., Rollet D., Andrès Y. Sustainability of biomass-based insulation materials in buildings: Current status in France, end-of-life projections and energy recovery potentials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. Vol. 156. P. 1–23.
5. Demirbaş A. Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel*. 1997. Vol. 76. № 5. P. 431–434.
6. Panwar N.L., Pawar A., Salvi B.L. Comprehensive review on production and utilization of biochar. *SN Applied Sciences*. 2019. Vol. 1. No. 2. P. 1–19.
7. Ma B., Zhu J., Sun B., Chen C., Sun D. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and Cr (VI) adsorption performance of carbonaceous nanofibers derived from bacterial cellulose. *Chemosphere*. 2021. P. 1–8.
8. Larionov K.B., Gromov A.A. Non-isothermal oxidation of coal with Ce (NO₃)₃ and Cu (NO₃)₂ additives. *International Journal of Coal Science & Technology*. 2019. Vol. 6. No. 1. P. 37–50.
9. Vamvuka D., Kakaras E., Kastanaki E., Grammelis P. Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. *Fuel*. 2003. Vol. 82. No. 15–17. P. 1949–1960.
10. López-García M., Lodeiro P., Herrero R., Barriada J.L., Rey-Castro C., David C., Sastre de Vicente M.E. Experimental evidences for a new model in the description of the adsorption-coupled reduction of Cr (VI) by protonated banana skin. *Biore-source technology*. 2013. Vol. 139. P. 181–189.
11. Waters C.L., Janupala R.R., Mallinson R.G., Lobban L.L. Staged thermal fractionation for segregation of lignin and cellulose pyrolysis products: An experimental study of residence time and temperature effects. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 2017. Vol. 126. P. 380–389.
12. Wang S., Zou C., Yang H., Lou C., Cheng S., Peng C., Wang C., Zou H. Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the combustion behaviours of biomass under various oxygen concentrations. *Bioresource Technology*. 2021. Vol. 320. P. 1–9.
13. Mitianiec W. Study of increasing thermodynamic efficiency and hydrogen amount in the process of solid fuels and biomass gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.191.
14. Itoh T., Fujiwara N., Iwabuchi K., Narita T., Mendbayar D., Kamide M., Niwa S., Matsumi Y. Effects of pyrolysis temperature and feedstock type on particulate matter emission characteristics during biochar combustion. *Fuel Processing Technology*. 2020. Vol. 204. P. 1–8.
15. Lim X.Y., Yek P.N.Y., Liew R.K., Chiong M.C., Mahari W., A.W., Peng W., Chong C.T., Lih C.Y., Aghbashlo M., Tabatabaei M., Lam S.S. Engineered biochar produced through microwave pyrolysis as a fuel additive in biodiesel combustion. *Fuel*. 2022. Vol. 312. P. 1–12.