

УДК 67.05: 66.040.287

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОСТРЫ МАСЛИЧНОГО ЛЬНА В АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ

© *Р.Г. Сафин, В.Г. Сотников**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015, Россия,
vcvvcv12345678@gmail.com*

Костра льна – отходы, образующиеся при первичной переработке льна в текстильной промышленности, составляют 70% от общей массы стеблей масличного льна. Представлены результаты экспериментального исследования термической переработки костры масличного льна методом медленного кондуктивного пиролиза в температурном диапазоне 400–650 °С. Приведен экспериментальный стенд по термическому разложению костры льна и активации перегретым водяным паром углеродистого остатка. Установлены требуемые температурные режимы пирогенетического разложения, находящиеся в диапазоне 500–600 °С. Проведен анализ физико-химических свойств экспериментальных образцов биоугля, полученных при пирогенетическом разложении костры льна. При низких температурах 400–430 °С удельный вес углерода находится в диапазоне 80–82%. При температурных режимах 500–600 °С удельный вес углерода составил 91–93%. При более высоких температурных режимах увеличивается выход газообразных продуктов, а в твердом углеродистом остатке повышается зольность. Установлены режимы паровой активации биоугля из костры льна, так для достижения наилучших значений сорбции водяной пар должен быть с температурой 900 °С. Дан сравнительный анализ сорбционных способностей экспериментально полученного активированного угля с активированным углем марки БАУ-А. Исходя из полученных данных, сделан вывод, что адсорбент из костры льна по своим адсорбционным свойствам не уступает активированному углю ГОСТа 6217-74, однако сильно отличается по механическим свойствам.

Ключевые слова: активированный уголь, костра льна, термическое разложение, теплоперенос, массоперенос, ресурсосбережение, энергосбережение, активация.

Для цитирования: Сафин Р.Г., Сотников В.Г. Термическая переработка костры масличного льна в активированный уголь // Химия растительного сырья. 2024. №1. С. 347–353. DOI: 10.14258/jcprm.20240112026.

Введение

Масличный лен – ценная техническая культура и основной источник для производства текстиля. Однако для производства используется только семенная часть льна, льняная костра в основном сжигается, ухудшая экологию регионов РФ, или закапывается в почву.

Костра льна – это одревесневшие отростки льна длиной 10–50 мм и диаметром 1–3 мм. Содержание целлюлозы до 55% (зависит от региона сбора), лигнина до 35% [1, 2]. Можно сделать вывод, что льняная костра – это ценный материал, который можно переработать в различные товары промышленного потребления.

Наиболее прогрессивный метод переработки как отходов льна, так и всего лигниноцеллюлозного сырья, это термическая переработка с получением биоугля и различных адсорбентов [3].

Высокотемпературная термическая переработка льняной костры протекает без доступа кислорода, благодаря этому не происходит окисление и после переработки получается чистый углеродистый остаток – биоуголь, а также пиролизный газ [4–7]. В различных источниках [4] продукты термической переработки растительного сырья называют биоуглем, продукты переработки костры льна также можно считать биоуглем.

Биоуголь из льняной костры применяют в качестве сорбента для почвы и в виде топливных гранул, а также как альтернативу активированному древесному углю – промышленному адсорбенту. Однако методы получения и физико-химические свойства активированного угля из льняной костры изучены в недостаточной степени, поэтому в данной работе поставлена задача исследования процесса получения активированного угля из костры льна и исследования его физико-химических свойств.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Методика исследования

Были проведены экспериментальные исследования по пирогенетической переработке костры льна. Стенд для проведения экспериментов представлен на рисунке 1 [8].

Методика проведения эксперимента следующая: костра высушивается до постоянного веса, взвешивается, затем загружается в пиролизную камеру 1. В муфельной печи 2 пиролизная камера подвергается прогреву. Пиролизные газы проходят через сепаратор 3, конденсируются и затем собираются в сборнике дистиллята 4. Несконденсированный газ через гидрозатвор 5 попадает в сборник газов 6.

Процесс пиролиза ведется до прекращения выделения конденсата (жидкости) и неконденсирующегося газа. В ходе эксперимента были получены: образцы биоугля из костры льна, неконденсированный горючий газ и пиролизный дистиллят [9–13].

Часть биоугля из костры льна была отобрана для проведения экспериментальных исследований по активации перегретым водяным паром. Получение экспериментальных образцов активированного угля данным методом обусловлено его широким промышленным применением при получении древесного активированного угля. Активация проводилась в специально разработанном узле активации на экспериментальном стенде по активации. Узел активации представлен на рисунке 2, схема стенда активации твердого остатка – на рисунке 3.

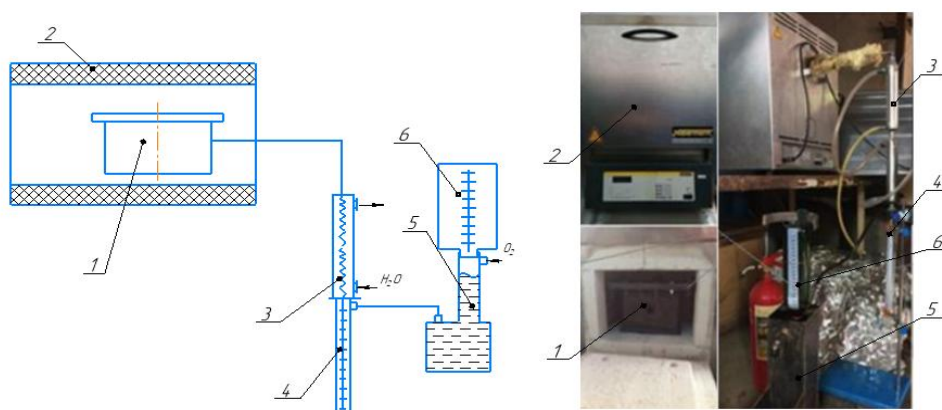


Рис. 1. Экспериментальный стенд пирогенетической переработки сырья. 1 – камера пиролиза; 2 – муфельная печь; 3 – сепаратор; 4 – мерник дистиллята; 5 – гидрозатвор; 6 – сборник газа.



Рис. 2. Внешний вид узла активации: *а* – в собранном виде; *б* – разобранном виде. 1 – верхняя часть узла активации, 2 – нижняя часть узла активации, 3 – перфорированная крышка, 4 – змеевик, 5 – патрубки отвода газов активации, 6 – патрубок.

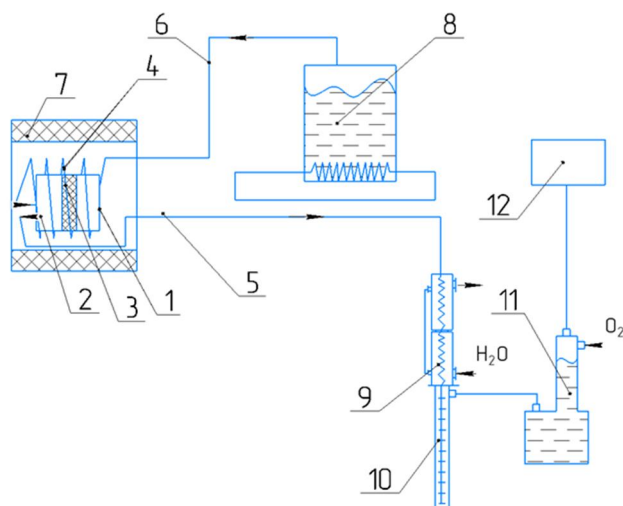


Рис. 3. Схема и внешний вид экспериментального стенда для активации твердого остатка. 1 – верхняя часть узла активации, 2 – нижняя часть узла активации, 3 – перфорированная крышка, 4 – змеевиковый теплообменник, 5 – патрубки отвода газов активации, 6 – патрубков, 7 – муфельная печь, 8 – парогенератор, 9 – сепаратор, 10 – мерная колба, 11 – гидрозатвор, 12 – сборник газа

Биоуголь измельчался до состояния муки, погружался в верхнюю часть узла активации 1 закрывался перфорированной крышкой 3, которая закрывала нижнюю часть узла активации 2, в котором имеются патрубки: отвода газов активации 5, также соединенный со змеевиковым теплообменником 4, который имеет патрубок подвода пара. Узел собирался согласно рисунку 3 и помещался в муфельную печь 7. Муфельная печь разогревалась до температуры 900 °С. Подача пара осуществлялась из парогенератора 8 через патрубок 6 в змеевик 4, который прогревал пар и подавал в нижнюю часть узла активации. Проходя через перфорированную крышку 2, пар равномерно пронизывает уголь, в результате из него выделяются газы активации, которые вместе с водяным паром выводятся из узла активации через патрубок 5 в сепаратор 9, где разделяются на несконденсированный газ и воду. Газ проходя через гидрозатвор 11, попадает в сборник газа 12, Сепарированная жидкость в мерную колбу 10.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные образцы из костры льна представлены на рисунке 4. После термического разложения биоуголь сохраняет свою форму пластины, однако при любом механическом воздействии превращается в угольную пыль [14].

Исследование термического разложения проходило при температурных режимах в 400, 500, 550, 600, 650 °С. В таблице 1 приведены данные о химическом составе биоугля из льняной костры при различных температурных режимах. Продолжительность эксперимента определялась наличием выхода жидких и газообразных продуктов [15, 16].



a



б

Рис. 4. Экспериментальные образцы: *a* – биуголь, полученный методом медленного кондуктивного пиролиза костры льна; *б* – активированный уголь, полученный из биоугля костры льна методом водопаровой активации

Таблица 1. Сравнение режимов кондуктивного пиролиза льняной костры

T, °C	Зола, %	C, %	H, %	O, %	N, %	Удельная поверхность м ² ·г ⁻¹
400	5.7	72.00	8.55	6.55	2.90	4.7
500	6.7	87.00	1.10	3.10	2.00	33.0
550	6.8	88.30	1.20	2.20	1.50	33.0
600	6.6	89.00	0.80	2.30	1.30	33.0
650	7.3	87.00	1.2	2.90	1.60	34.0

Из анализа данных следует, что оптимальный температурный режим для переработки льняной костры составляет 500–600 °C. Наиболее универсальный температурный режим в интервале 100 °C довольно сложно определить, поскольку массовые содержания целлюлозы и лигнина в льняной костре имеют большой разброс, а это напрямую влияет на выход углерода и зольность биоугля.

В данной работе проведены исследования по паровой активации биоугля из костры льна в интервале температур 600–1000 °C. В таблице 2 представлены результаты по активированию биоугля из льняной костры при различных температурах.

Согласно данным таблицы 2, для получения качественного активированного угля целесообразно использовать температурные режимы паровой активации в диапазоне 800–900 °C, так как полученные адсорбенты наиболее близки к активированному углю, у которого преобладает микропористая структура поверхности. Дальнейшее повышение температуры не оказывает положительных эффектов на структуру поверхности и заметно снижает выход активированного угля [17, 18].

Основным аналогом для активированного угля из костры льна является активированный уголь ГОСТа 6217-74, поскольку производится из растительного сырья, поэтому для сравнения сорбционных способностей был выбран активированный уголь марки БАУ-А. Для подтверждения результатов по переработке костры льна были получены экспериментальные образцы березового древесного активированного угля в условиях, аналогичных получению активированного угля из костры льна.

Характеристики сорбционных способностей активированного угля представлены в таблице 3.

Активированный уголь из костры льна по своим сорбционным свойствам удовлетворяет требованиям ГОСТ. В таблицу 4 сведены основные параметры процесса проведенных экспериментов по термической переработке костры льна и древесины березы.

Из экспериментальных данных таблицы 4 следует, что при аналогичных температурных режимах продолжительность процесса, а также удельный выход продуктов пиролиза при переработке древесины березы и костры льна находятся в одних пределах и их расхождения не превышают 5%. Исходя из этого можно сделать вывод, что оборудование для термической переработки древесины можно использовать для переработки костры льна.

При термической переработке костры льна не требуется механическое измельчение частиц, карбонизат в основном имеет фракцию частиц менее 0.1 мм, тем самым наиболее оптимальным решением видится грануляция.

Таблица 2. Характеристики сорбентов из льняной костры при различных режимах активации

T, °C	Зола, %	Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	Выход активированного угля, %
600	5	0.8	84
700	6	1.1	76
800	6	1.6	63
900	6	1.8	61
1000	6	1.9	43

Таблица 3. Сорбционные способности исследуемых сорбентов

Вид сорбента	Сорбционная емкость, мг/г		Эффективность сорбции ионов, %		
	по йоду	по МГ	Fe	Mn	Cu
Из костры льна	222.4	220.3	84.7	92.3	91.3
Из древесины березы	219.7	228.2	84.2	90.7	90.7
БАУ-А ГОСТ 6217-74	220.6	234.3	85.1	91.0	92.1

Таблица 4. Параметры процесса термической переработки

Сырье	Температурный режим, °С	Продолжительность термической переработки, мин	Выход твердого остатка, %	Выход дистиллята, %	Выход газа, %
Береза, щепа	400	85	42	46	12
	500	73	31	51	16
	550	64	28	52	20
	600	62	27	47	26
	650	54	27	45	28
Костра льна	400	75	40	50	10
	500	69	33	49	18
	550	65	29	47	24
	600	58	27	43	30
	650	53	26	43	31

Из данных таблицы 1 следует, что наиболее эффективными температурными режимами процесса пиролиза для дальнейшего получения активированного угля, исходя из приведенных данных, является интервал температур от 500 до 600 °С. При этом в углеродистом остатке наблюдается высокое содержание углерода 87–89%, и высокий выход карбонизата.

Выводы

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о целесообразности термической переработки костры льна в активированный уголь. Полученный адсорбент при лабораторных исследованиях по сорбционным свойствам соответствует активированному углю ГОСТ 6217-74 марки БАУ-А, однако по физико-механическим характеристикам имеются существенные различия. Процесс и режимы получения адсорбента из костры схожи с технологией производства активированного угля БАУ-А из древесины березы, т.е. нет необходимости в разработки специализированного аппаратного оформления для термической переработки, однако требуется введение дополнительных технологических операций, таких как грануляция.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-26-00036.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Угрюмов С.А., Боровков Е.А., Щербаков А.Е., Абрамов Е.А., Даншин П.Ю. Костра льна, как сырье для производства композиционных материалов // Актуальные проблемы лесного комплекса. 2006. №14. С. 171–172.
2. Каретникова Н.В., Чендылова Л.В., Пен Р.З. Делигнификация льняной костры // Химия растительного сырья. 2018. №1. С. 155–162. DOI: 10.14258/jcprm.2018012757.
3. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона. М., 2015. 479 с.
4. Демесинова А.А., Айдарова А.Б., Молдогазиева Г.М., Досмуратова Э.Е. Энергия из отходов текстильного производства // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2019. №1 (379). С. 71–75.
5. Сафин Р.Г., Сотников В.Г. Пирогенетическая переработка растительных отходов в активированный уголь: монография. Казань, 2022. 108 с.
6. Сафин Р.Г., Родионов А.С., Сотников В.Г. Пирогенетическая переработка органических отходов: монография. Казань, 2022. 104 с.
7. Загиров А.Н., Сотников В.Г., Сафин Р.Г., Переработка органических отходов в пиролизное топливо: монография. Казань, 2022. 92 с.
8. Сафин Р.Г., Сотников В.Г., Зиатдинова Д.Ф. Пирогенетическая переработка органических отходов текстильной промышленности в адсорбенты // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2021. №5(395). С. 229–235. DOI: 10.47367/0021-3497_2021_5_229.

9. Safin R.G., Sotnikov V.G., Ziatdinova D.F. Installation for the Processing of Plant Waste into Activated Carbon // Proceedings of the 8th International Conference on Industrial Engineering. ICIE 2022. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Cham, 2023. Pp. 809–818. DOI: 10.1007/978-3-031-14125-6_79.
10. Сафин Р.Г., Зиятдинов Р.Р., Сотников В.Г., Рябушкин Д.Г. Оптимизация конструкции каркаса установки для производства активированного угля // Вестник машиностроения. 2022. №6. С. 10–13. DOI: 10.36652/0042-4633-2022-6-10-13.
11. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2022619183 (РФ). Программа расчета температурных полей сыпучего слоя измельченного твердого сырья в условиях его термического разложения при кондуктивном подводе теплоносителя / Р.Г. Сафин, В.Г. Сотников. – 19.05.2022.
12. Патент №2780782 (РФ). Способ переработки твердых бытовых отходов / Р.Г. Сафин, В.Г. Сотников, И.Ф. Хайруллин, А.С. Родионов, И.Р.Ильясов. – 2022.
13. Safin R.G., Ziatdinov R.R., Sotnikov V.G. et al. Optimizing the Structure of a Production System for Activated Carbon // Russ. Engin. Res. 2022. Vol. 42. Pp. 867–870. DOI: 10.3103/S1068798X22090210.
14. Huber G.W., Iborra S., Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering // Chemical Reviews. 2006. Vol. 106, no. 9. Pp. 4044–4098.
15. Harvey B.G., Merriman W.W., Quintana R.L. Renewable Gasoline, Solvents, and Fuel Additives from 2,3-Butanediol // ChemSusChem. 2016. Vol. 9. Pp. 1814–1819.
16. Amezcua-García H.J., Rangel-Mendez J.R., Cervantes F.J., Razo-Flores E. Activated carbon fibers with redox-active functionalities improves the continuous anaerobic biotransformation of 4-nitrophenol // Chemical Engineering Journal. 2016. Vol. 286. Pp. 208–215.
17. Afzal M.Z., Sun X.-F., Liu J., Song C., Wang S.-G., Javed A. Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads // Science of the Total Environment. 2018. Vol. 639. Pp. 560–569.
18. Fonseca F.G., Soares Dias A.P. Almond shells: Catalytic fixed-bed pyrolysis and volatilization kinetics // Renewable Energy. 2021. Vol. 180. Pp. 1380–1390.

Поступила в редакцию 23 октября 2022 г.

После переработки 16 апреля 2023 г.

Принята к публикации 6 сентября 2023 г.

Safin R.G., Sotnikov V.G. THERMAL PROCESSING OF OIL FLAX BONES INTO ACTIVATED CARBON*

Kazan National Research Technological University, Karla Marksa st., 68, Kazan, 420015, Russia,

e-mail: vcvcvc12345678@gmail.com

Flax shives – waste generated during the primary processing of flax in the textile industry, make up 70% of the total mass of oil flax stalks. The results of an experimental study of the thermal processing of oil flax bonfires by the method of slow conductive pyrolysis in the temperature range of 400–650 °C are presented. An experimental bench for thermal decomposition of flax fire and activation of carbon residue by superheated water vapor is presented. The required temperature regimes of pyrogenetic decomposition were established, which are in the range of 500–600 °C. An analysis of the physicochemical properties of experimental samples of biochar obtained by pyrogenetic decomposition of flax fires has been carried out. At low temperatures of 400–430 °C, the specific gravity of carbon is in the range of 80–82%. Under temperature conditions of 500–600 °C, the specific gravity of carbon was 91–93%. At higher temperature conditions, the yield of gaseous products increases, and the ash content in the solid carbonaceous residue increases. The modes of steam activation of biochar from flax fires have been established, so to achieve the best sorption values, water vapor should be at a temperature of 900 °C. A comparative analysis of the sorption abilities of experimentally obtained activated carbon with BAU-A activated carbon is given. Based on the data obtained, it was concluded that the activated carbon from the fire of flax corresponds to the parameters of GOST 6217-74.

Keywords: activated carbon, flax fire, thermal decomposition, heat transfer, mass transfer, resource saving, energy saving, activation.

For citing: Safin R.G., Sotnikov V.G. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 1, pp. 347–353. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240112026.

* Corresponding author.

References

1. Ugryumov S.A., Borovkov Ye.A., Shcherbakov A.Ye., Abramov Ye.A., Danshin P.Yu. *Aktual'nyye problemy lesnogo kompleksa*, 2006, no. 14, pp. 171–172. (in Russ.).
2. Karetnikova N.V., Chendylova L.V., Pen R.Z. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2018, no. 1, pp. 155–162. DOI: 10.14258/jcprm.2018012757. (in Russ.).
3. *Informatsionno-tehnicheskiiy spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam. Proizvodstvo tsellyulozy, drevesnoy massy, bumagi, kartona*. [Information and technical guide to the best available technologies. Production of cellulose, wood pulp, paper, cardboard]. Moscow, 2015, 479 p. (in Russ.).
4. Demesinova A.A., Aydarova A.B., Moldogaziyeva G.M., Dosmuratova E.Ye. *Izvestiya vuzov. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti*, 2019, no. 1 (379), pp. 71–75. (in Russ.).
5. Safin R.G., Sotnikov V.G. *Pirogeneticheskaya pererabotka rastitel'nykh otkhodov v aktivirovannyi ugol': monografiya*. [Pyrogenetic processing of plant waste into activated carbon: monograph]. Kazan, 2022, 108 p. (in Russ.).
6. Safin R.G., Rodionov A.S., Sotnikov V.G. *Pirogeneticheskaya pererabotka rastitel'nykh otkhodov v aktivirovannyi ugol': monografiya*. [Pyrogenetic processing of plant waste into activated carbon: monograph]. Kazan, 2022, 104 p. (in Russ.).
7. Zagirov A.N., Sotnikov V.G., Safin R.G. *Pererabotka organicheskikh otkhodov v piroliznoye toplivo: monografiya*. [Processing organic waste into pyrolysis fuel: monograph]. Kazan, 2022, 92 p. (in Russ.).
8. Safin R.G., Sotnikov V.G., Ziatdinova D.F. *Izvestiya vuzov. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti*, 2021, no. 5(395), pp. 229–235. DOI: 10.47367/0021-3497_2021_5_229. (in Russ.).
9. Safin R.G., Sotnikov V.G., Ziatdinova D.F. *Proceedings of the 8th International Conference on Industrial Engineering. ICIE 2022. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Springer, Cham, 2023, pp. 809–818. DOI: 10.1007/978-3-031-14125-6_79.
10. Safin R.G., Ziatdinov R.R., Sotnikov V.G., Ryabushkin D.G. *Vestnik mashinostroyeniya*, 2022, no. 6, pp. 10–13. DOI: 10.36652/0042-4633-2022-6-10-13. (in Russ.).
11. Certificate of state registration of a computer program 2022619183 (RU). 19.05.2022. (in Russ.).
12. Patent 2780782 (RU). 2022. (in Russ.).
13. Safin R.G., Ziatdinov R.R., Sotnikov V.G. et al. *Russ. Engin. Res.*, 2022, vol. 42, pp. 867–870. DOI: 10.3103/S1068798X22090210.
14. Huber G.W., Iborra S., Corma A. *Chemical Reviews*, 2006, vol. 106, no. 9, pp. 4044–4098.
15. Harvey B.G., Merriman W.W., Quintana R.L. *ChemSusChem.*, 2016, vol. 9, pp. 1814–1819.
16. Amezcua-García H.J., Rangel-Mendez J.R., Cervantes F.J., Razo-Flores E. *Chemical Engineering Journal*, 2016, vol. 286, pp. 208–215.
17. Afzal M.Z., Sun X.-F., Liu J., Song C., Wang S.-G., Javed A. *Science of the Total Environment*, 2018, vol. 639, pp. 560–569.
18. Fonseca F.G., Soares Dias A.P. *Renewable Energy*, 2021, vol. 180, pp. 1380–1390.

Received October 23, 2022

Revised April 16, 2023

Accepted September 6, 2023

Сведения об авторах

Сафин Рушан Гареевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Переработка древесных материалов», vcvcvc12345678@gmail.com
Сотников Виктор Георгиевич – аспирант кафедры «Переработка древесных материалов», vcvcvc12345678@gmail.com

Information about authors

Safin Rushan Gareevich – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Processing of Wood Materials, vcvcvc12345678@gmail.com
Sotnikov Victor Georgievich – postgraduate student of the Department of Processing of Wood Materials, vcvcvc12345678@gmail.com