

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ

ОСОБЕННОСТИ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ УГЛЕЙ

© Н.В.Чесноков, Б.Н. Кузнецов, Ф. Лоро, В. Клозе, А. Шинкель.
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
Красноярский государственный университет, Красноярск, Россия
Свободный университет Брюсселя, Брюссель, Бельгия
Университет Кассель, Кассель, Германия

УДК 630.867

Сопоставлены особенности процессов пиролиза и активации древесины лиственницы, осины и бука. Получены сведения о влиянии природы исходного сырья, условий проведения процессов пиролиза и активации на выход и свойства получаемых углей. Эксперименты по пиролизу проводили в токе азота, при атмосферном давлении, температуре 500 или 800°C и скорости нагрева 3 или 12°C/мин. Активацию древесных углей проводили в токе CO_2 при температуре 850°C. Текстульные характеристики углей исследованы методами электронной микроскопии, ртутной порометрии и БЭТ. Установлено, что природа исходной древесины и условия процесса пиролиза оказывают существенное влияние на выход твердых, жидких и газообразных продуктов и пористую структуру полученных углей. Реакционная способность угля-сырца при газификации в токе CO_2 существенным образом определяется природой исходного сырья и условиями процесса пиролиза. Древесные угли из осины обладают наибольшей реакционной способностью по сравнению с углями, полученными из бука и лиственницы. В аналогичных условиях пиролиза и активации наибольший выход древесных и активных углей получен из древесины лиственницы.

The pyrolysis and activation of larch wood was studied in comparison with aspen and beech woods. The influence of initial raw materials nature, pyrolysis and activation conditions on the yield and properties of obtained chars and active carbons were investigated. The pyrolysis experiments were performed at atmospheric pressure under nitrogen flow at temperature 500°C or 800°C, with heating rate 3 and 12 °C/min. Char were activated by CO_2 flow at 850°C. Pyrolysis chars and active carbons were characterized by SEM, BET and mercury intrusion techniques. Pyrolysis gases were analysed by gas chromatography. Obtained results shown that the nature of lignocellulosic materials and pyrolysis conditions influence on the distribution of solid, liquid and gaseous pyrolysis products and on the porosity of obtained chars. The charcoal reactive ability in CO_2 gasification process depends significantly on the kind of the raw material and pyrolysis conditions. The highest reactivity was found for aspen charcoal in comparison to beech and larch charcoal. The larch wood gives the highest yield of char and active carbons independently of pyrolysis and activation process conditions.

Введение

Древесный уголь применяется для производства ферросплавов, силиката кальция, кристаллического кремния, углеродных сорбентов и др. В настоящее время расширяется использование древесных углей в производстве углеродных сорбентов, которые применяются в различных технологиях адсорбционной очистки и разделения [1-3].

В качестве сырья для производства древесных углей и углеродных сорбентов, в основном, используется древесина березы и бука [4]. Однако, постоянно возрастающая потребность промышленности в углеродных сорбентах стимулирует разработку методов их получения из других видов древесного сырья [5-19].

Лиственница является одной из наиболее распространенных древесных пород в Сибири. В тоже время, возможности получения из древесины лиственницы угля-сырца и активных углей мало изучены [20-22]. Уникальной особенностью древесины лиственницы является её высокая плотность [4, 23]. Поскольку для получения высококачественных углей предпочтительно использовать плотные сорта древесины [14, 19], лиственницу можно рассматривать как перспективное сырье для

производства качественных древесных углей и углеродных сорбентов.

В работе представлены результаты исследования состава продуктов пиролиза древесины лиственницы, бука и осины и влияния параметров процессов пиролиза и активации на выход и характеристики древесных углей и углеродных сорбентов.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали измельченную древесину лиственницы, бука и лиственницы с размером частиц 10x10x2 мм. Данные о составе исходных образцов, полученные по описанным в литературе методикам [24, 25] представлены в таблице 1.

Эксперименты по пиролизу проводили в помещенном в трубчатую печь горизонтальном керамическом реакторе (длина 1 м, внутренний диаметр 80 мм) при атмосферном давлении в токе N_2 0,5 л/мин, температуре 500°C и 800°C, скорости нагрева 3°C/мин и 12°C/мин. Навеска исходного образца в количестве 30-50 загружалась в стальной тигель, который помещался в горячую зону реактора. Реактор нагревался до температуры 500°C или 800°C со скоростью 3°C/мин или 12°C/мин и выдерживался при конечной температуре в течение 30 мин, после чего тигель перемещался в холодную зону реактора.

Таблица 1 - Данные о составе исходного древесного сырья.

	Лиственница	Осина	Бук
Целлюлоза	34.0	46.3	45.4
Гемицеллюлозы	26.0	24.0	21.5
Лигнин	27.0	21.9	26.8
Экстрактивные вещества	13.0	7.8	6.3
Зольность	0.15	0.30	0.35
Влажность	6.0	5.7	9.7
Летучие вещества	79.4	78.8	76.6

Жидкие продукты пиролиза конденсировались в трех последовательно установленных ловушках, охлаждаемых до температуры -18°C .

Эксперименты по активации проводились в вертикальном кварцевом реакторе (длина - 1,5 м, внутренний диаметр 60 мм) помещенном в трубчатую печь. Образец древесного угля, высушенный до постоянного веса при температуре 105°C нагревали в токе N_2 до температуры 850°C , после чего начинали подавать CO_2 со скоростью 0,5-1,0 л/мин. Время активации отсчитывалось с момента начала подачи активирующего агента и варьировалось в интервале 10-120 мин. После завершения активации печь выключали, образец

перемещали в холодную зону реактора и охлаждали в токе азота.

Состав газообразных продуктов изучался методом газовой хроматографии, с использованием колонок с Poropak Q и цеолитом CaX,

Удельную поверхность образцов древесных и активированных углей определяли методом адсорбции азота на газометре Micrometrities Flow Sorb 2300. Пористая структура образцов изучалась методом ртутной порометрии с использованием порометров Pascal 140 (в интервале давлений от 10 Па до 0,4 МПа) и Porosimetr 4000 (в интервале от атмосферного давления до 400 МПа).

Результаты и обсуждения.

Пиролиз древесины.

В таблице 2 сопоставлены результаты экспериментов по пиролизу различных пород древесины. Как следует из полученных данных, природа исходного сырья существенным образом влияет на распределение продуктов пиролиза. Максимальный выход угля был получен из древесины лиственницы, независимо от условий проведения эксперимента (таблица 2). Практически одинаковый выход жидких продуктов зафиксирован при пиролизе древесины лиственницы и бука. Максимальный выход газов наблюдался при пиролизе древесины осины.

Для всех исследованных образцов, повышение температуры пиролиза с 500°C до 800°C приводит к снижению выхода угля и увеличению выхода жидких продуктов и газов. Также обнаружено, что изменение скорости нагрева оказывает существенное влияние на выход и распределение продуктов пиролиза. Увеличение скорости нагрева с $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до $12^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ приводит к снижению выхода угля и жидких продуктов при одновременном увеличении выхода газов. В целом наблюдавшиеся эффекты влияния температуры и скорости нагрева согласуются с описанными ранее данными по пиролизу различных лигноцеллюлозных материалов [3, 7, 14-16].

В таблице 3 представлены данные о составе газообразных продуктов пиролиза исследованных образцов древесины.

Таблица 2 - Выход продуктов пиролиза древесины при различной температуре и скорости нагрева и некоторые характеристики полученных углей (расход $\text{N}_2 = 0.5$ л/мин).

NN	Образец	Температура пиролиза, $^{\circ}\text{C}$	Скорость нагрева, $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$	Выход, % вес.			ЛВ*, % вес.	S, $\text{м}^2/\text{г}$ ВЗТN ₂
				Уголь	Жидкие	Газы		
1.	Лиственница	500	3	32,5	50,1	17,4	17.6	24.0
2.	Лиственница	800	3	27,7	49,0	23,3	3.1	304.9
	Лиственница	800	12	24,3	46,4	29,3	2.9	146.4
4.	Осина	500	3	29,5	46,3	24,2	15.0	19.7
5.	Осина	800	3	26,2	44,6	29,3	4.6	13.7
6.	Осина	800	12	23,2	38,9	37,9	4.8	<10.0
7.	Бук	500	3	29,6	50,0	20,5	14.4	28.3
8.	Бук	800	3	26,3	49,8	23,9	2.9	132.0
9.	Бук	800	12	22,2	44,2	33,6	3.0	72.8

Содержание летучих веществ

Таблица 3 - Состав газов пиролиза при различной температуре и скорости нафева (без учета N₂).

N N	Образец	Температура пиролиза, °C	Скорость нафева, °C/мин	%, вес.					
				H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
1	Осина	500	3	0.1	61.8	31.3	4.8	0.6	1.4
2	Осина	800	3	3.9	47.8	36.0	8.9	2.0	1.4
3	Осина	800	12	1.9	50.2	34.0	10.5	2.2	1.2
4	Бук	500	3	0.2	62.6	30.3	5.3	0.5	1.1
5	Бук	800	3	3.8	48.1	36.0	9.1	1.7	1.3
6	Бук	830	12	2.2	47.3	36.5	10.4	2.3	1.3
7	Лиственница	500	3	0.2	66.8	26.7	5.4	0.7	0.1
8	Лиственница	800	3	2.6	47.6	35.2	12.1	1.6	1.0
9	Лиственница	800	12	2.4	38.9	39.2	13.7	3.2	2.6

Основными компонентами газов пиролиза являются CO₂, CO, CH₄, H₂, C₂H₆ и C₂H₄. Содержание углеводородов C₃, не превышает 0,1%. Состав газообразных продуктов зависит от температуры процесса пиролиза. При повышении температуры пиролиза с 500°C до 800°C наблюдалось снижение содержания CO₂ (в среднем на 15-20%) и увеличение концентраций CO, метана и водорода. Для всех исследованных пород древесины увеличение скорости нагрева с 3°C/мин до 12°C/мин приводит к снижению концентрации водорода и увеличению содержания углеводородов в газовой смеси

Активация угля сырья

О реакционной способности углей, полученных пиролизом различных видов древесины судили по уменьшению их веса при активации в токе CO₂ при 850°C. Установлено, что степень обгара существенным образом

определяется природой исходного древесного сырья. Наиболее высокой реакционной способностью в процессе активации отличается осиновый уголь, степень обгара для которого после 30 минут активации превышает 50%. В тех же условиях степень обгара для угля из бука составила 26%, а для угля из ливтенницы - только 14% (таблица 4).

Наблюдавшиеся отличия в реакционной способности углей могут быть связаны с различием текстурных свойств исходной древесины материалов. Плотность исследованных образцов древесины увеличивается в ряду: осина < бук < ливтенница [4, 23]. Реакционная способность полученных древесных углей при газификации в CO₂ изменяется в обратном порядке: осина > бук > ливтенница. Наблюдаемые отличия могут быть вызваны тем, что уголь, полученный из менее плотно древесины, имеет более рыхлую структуру, что способствует его интенсивной газификации

Таблица 4 - Влияние продолжительности активации в токе CO₂ при температуре 850°C образцов углей полученных пиролизом древесины на степень обгара и удельную поверхность активных углей.

Образец*	Время активации, мин	Обгар, % вес.	Удельная поверхность, м ² /г
Уголь из лиственницы.	10	4	380
	20	9	462
	30	14	490
	40	18	545
	50	22	563
	60	26	600
Уголь из бука	10	9	200
	20	17	410
	30	26	493
	40	34	550
	50	43	533
	60	52	-
Уголь из осины	10	19	220
	20	35	480
	30	53	593

*получены пиролизом при 800°C со скоростью нафева 3°C/мин.

Различия в скорости газификации углей полученных из различных видов древесины, в принципе, могут быть обусловлены различным

содержанием минеральных компонентов, которые могут выступать в роли катализаторов процесса газификации [26-27]. Действительно, зольность

исследованных образцов древесины лиственницы ниже, чем осины и бука (таблица 1). Однако, тот факт, что зольность образцов древесины осины и бука одинакова, а различия в реакционной способности данных углей достаточно велики, не позволяет однозначно использовать такое объяснение. Наряду с общим содержанием минеральных веществ, очевидно, необходимо учитывать и элементный состав золы.

Реакционная способность древесных углей при активации в CO_2 зависит от условий их получения. Для древесных углей, полученных при 500°C , отсутствует линейная зависимость степени обгара от продолжительности активации. Наиболее интенсивная потеря массы для этих образцов происходила в течение первых 5-10 минут активации. Поскольку эти образцы содержат много летучих веществ (14-18%), этот эффект можно объяснить интенсивным удалением, либо окислением последних на начальном этапе процесса активации. В пользу такого объяснения говорит и тот факт, что для углей, полученных пиролизом при 800°C и характеризующихся более низким содержанием летучих веществ (3-5%) зависимость степени обгара от продолжительности активации имеет линейный характер.

Уголь из бука, полученный карбонизацией при 800°C со скоростью нагрева $12^\circ\text{C}/\text{мин}$ проявляет более высокую реакционную способность при газификации в CO_2 по сравнению с углем, полученным при скорости нагрева $3^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для осинового угля наблюдался аналогичный характер изменения реакционной способности с увеличением скорости нагрева. Однако влияния скорости нагрева на реакционную способность не обнаружено в случае угля из древесины лиственницы.

Характеристики углеродных продуктов пиролиза и активации древесины

Содержание летучих веществ в углях, полученных пиролизом при 500°C находится в интервале 14,4-18,4 % и уменьшается в 3-4 раза с повышением температуры пиролиза до 800°C (таблица 2).

Для всех углей, полученных пиролизом древесины при 500°C , удельная поверхность по БЭТ не превышает $30 \text{ м}^2/\text{г}$. Повышение температуры пиролиза древесины лиственницы и бука с 500°C до 800°C , приводит к значительному увеличению удельной поверхности образующихся углей. Так для угля из лиственницы пиролиза удельная поверхность при этом увеличивается в более чем 12 раз, а для угля из бука - примерно в 5 раз. Очевидно, что при повышенной температуре пиролиза происходит освобождение пор и каналов от смолистых веществ, вследствие чего увеличивается удельная поверхность угля. Однако, для осинового угля наблюдалось снижение удельной поверхности с 19 до $13 \text{ м}^2/\text{г}$ при повышении температуры пиролиза (таблица 2).

Также было обнаружено, что увеличение скорости нагрева с $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $12^\circ\text{C}/\text{мин}$ приводит уменьшению, примерно в 2 раза, удельной поверхности полученных углей (таблица 2). Этот факт может быть объяснен разрушением стенок пор в результате повышения давления внутри твердых частиц вследствие высокой скорости удаления летучих веществ при быстром нагреве. Возможно, что этот процесс вносит более значительный вклад в случае пиролиза рыхлой древесины осины, чем более прочной древесины лиственницы и бука. Именно данными обстоятельствами можно объяснить снижение удельной поверхности осинового угля при повышении температуры процесса пиролиза с 500 до 800°C .

Согласно результатам электронно-микроскопического исследования, угли, полученные из древесины осины, имеют более открытую пористую структуру, с преобладанием пор большого размера по сравнению с углями из бука и лиственницы. У образцов, полученных при температуре 500°C , пористая структура видна менее отчетливо, чем у полученных пиролизом при 800°C . Это является косвенным подтверждением блокировки пор смолистыми веществами в образцах низкотемпературного пиролиза. Повышение температуры пиролиза приводит удалению летучих смолистых веществ, что делает внутреннюю поверхность более доступной для адсорбции (таблица 2).

Данные об изменении удельной поверхности изученных углей в процессе активации в токе CO_2 приведены в таблице 4. При одинаковой степени обгара (25 % вес.) удельная поверхность активных углей из древесины лиственницы составляет около $600 \text{ м}^2/\text{г}$, а для образцов для образцов активного угля из древесины бука - около $500 \text{ м}^2/\text{г}$. Из древесины осины также были получены активные угли с удельной поверхности около $600 \text{ м}^2/\text{г}$, при степени обгара выше 50%.

Пористая структура древесных и активных углей, полученных из лиственницы, была изучена методом ртутной порометрии. Установлено, что угли, полученные со скоростью нагрева $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ не зависимо от конечной температуры пиролиза, имеют практически одинаковое распределение пор по размерам, характеризующееся тремя максимумами в областях 2-20 нм, 400-500 нм и 10000-20000 нм.

Увеличение скорости нагрева с 3 до $12^\circ\text{C}/\text{мин}$ приводит к существенному изменению характера распределения пор по размерам. Основной вклад в суммарный объем пор дают макропоры с максимумом в области радиусов 20000 нм и полностью отсутствуют поры с радиусом менее 10 нм. Полученные результаты подтверждают высказанное выше предположение о том, что при быстром нагреве древесины, вследствие высокой скорости удаления летучих веществ, происходит разрушение микро- и мезопор, с преимущественным образованием макропор.

Исследования пористой структуры активных углей из лиственницы показало, что независимо от температурного режима получения исходного угля они имеют практически одинаковое распределение пор по размерам с основным вкладом пор с радиусом 3000-4000 нм.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что природа исходной древесины и условия процесса пиролиза оказывают существенное влияние на выход твердых, жидких и газообразных продуктов и пористую структуру полученных углей. Реакционная способность угля-сырца при газификации в токе CO_2 существенным образом определяется природой исходного сырья и условиями процесса пиролиза. Из совокупности полученных данных можно сделать вывод, что использование древесины лиственницы позволяет получать уголь-сырец и активный уголь с более высоким выходом по сравнению с другими видами древесины, использованными в данной работе.

Библиографический список

1. Reinoso F.R. Preparation and characterization of Activated carbons, in Carbon and coal gasification. NATO ASI Series E105. Dordrecht: Martinus Nijhoff, 1986:601
2. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. Active carbon, New York: Marcel Dekker Inc, 1988.
3. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск. Институт катализа СО РАН, 1995. 511 с.
4. Фенгел Д., Венегер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесная промышленность. 1988, 512 с.
5. Maclay D.M., Roberts P.V. The influence of pyrolysis condition on the subsequent gasification of lignocellulosic char. Carbon 1982; 20(2): 105-111.
6. Gergova K., Petrov N., Eser S. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. Carbon 1994; 32:693-702
7. Raveendran K., Ganesh A., Khilar K.C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. Fuel 1996; 75(8): 987-998.
8. Figueiredo J.L., Alvess S.S. Wood waste pyrolysis, in Encyclopedia of environmental control technology, Vol.1, Houston: Gulf Pub. Co., 1989: 281
9. Kuznetsov B.N., Shchipko M.L. The conversion of wood lignin to char materials in fluidized bed of Al-Cu-Cr oxide catalysts. Bioresource Technology 1995; 52:13-19
10. Ferraz M.C.A. Preparation of active carbon for air pollution control. Fuel, 1988, 67:1237-1245.
11. Gonzalez M.T., Rodriguez-Reinoso F., Garcia A.N., Marcilla A. CO_2 activation of olive stones carbonized under different experimental conditions. Carbon 1997; 35(1): 159-165.
12. Gonzalez J.C., Gonzalez M.T., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Sepulveda-Escribano A. Porosity of activated carbons prepared from different lignocellulosic materials. Carbon 1995; 33(8): 1175-1177.
13. Williams P.T. in Waste treatment and disposal. New York: J.Wiley & Sons, 1998:366
14. Shafizadeh F. Introduction to pyrolysis of biomass. J. Anal. and Appl. Pyrolysis 1982; 3:283-305.
15. Bridgewater AV, Boocock DGB. Developments in thermochemical biomass conversion. Blackie Academic and Professional, London, 1997.
16. Di Blasi C, Influences of physical properties on biomass devolatilization characteristics. Fuel 1997; 76(10):957-964.
17. OrfSo J.J.M., Antunes F.J.A., Figueiredo J.L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model. Fuel 1999:78:349-358.
18. Klose W, Wiest W. Experimental and mathematical modeling of maize pyrolysis in a rotary kiln. Fuel 1999; 78(1):65-72.
19. Antal M.J., Mok W.S.L., Verhegyi G, Szekely T. Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass. Energy and Fuels 1990; 4(3):221-225.
20. Беседина И.Н., Симкин Ю.Я., Петров В.С. Получение углеродных материалов из отходов окорки лиственницы сибирской. Особенности отходов сухой окорки, как сырья для получения углеродных материалов // Химия растительного сырья.- 2002.- № 2.- С.103-105.
21. Беседина И.Н., Симкин Ю.Я., Петров В.С. Получение углеродных материалов из отходов окорки лиственницы сибирской. Прессование отходов сухой окорки и пирогазетическая переработка полученных брикетов // Химия растительного сырья.- 2002.- № 2.- С.105-108.
22. Беседина И.Н., Симкин Ю.Я., Петров В.С. Получение углеродных материалов из отходов окорки лиственницы сибирской. Активные угли из брикетов сухой окорки лиственницы сибирской // Химия растительного сырья.- 2002.- № 2.- С.108-110.
23. Боровиков А.М., Уголев Б.Н. Справочник по древесине. М.: Лесная промышленность. 1989, 296 с.
24. Browning BL. Methods of wood chemistry. New York: J.Wiley & Sons, 1970.
25. Petrakis L, Grandy D.W. J. Chem. Educ. 1980; 57(10):689-696.
26. Klose W, Damm S, West W. Pyrolysis and activation of different woods. 4th int. symp. catalytic and thermochemical conversion of natural organic polymers. Krasnoyarsk (Russia) 2000:9-17.
- Raveendran K, Ganesh A, Khilart KC. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. Fuel 1995; 74(12): 1812-1822.