

## БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 628.475

DOI 10.26456/vtchem2022.1.13

### СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО И МЕДЛЕННОГО ПИРОЛИЗА КОСТРЫ ЛЬНА

Ю.В. Луговой, К.В. Чалов, Ю.Ю. Косивцов, М.Г. Сульман

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

В статье представлены результаты экспериментальных исследований пиролиза костры льна, проведенного в различных температурных режимах. Изучено влияние способа организации процесса пиролиза на выход, состав и свойства газообразных, жидких и твердых продуктов. Подробно изучен состав газообразных и жидких продуктов пиролиза и выполнен их сравнительный анализ. Приведено подробное сравнение таких свойств твердых углеродных остатков пиролиза костры льна как зольность, элементный состав, распределение пор по размерам и площадь удельной поверхности.

**Ключевые слова:** *быстрый пиролиз, медленный пиролиз, костра льна, растительная биомасса, отходы.*

В настоящее время экологические и экономические проблемы, связанные с использованием твердых ископаемых топлив, начинают приобретать все большие масштабы и заставляют искать новые пути развития в области производства энергии [1]. В силу ограниченности природных ископаемых топлив, технологии получения энергии из различных видов растительной биомассы являются перспективными и претерпевают бурное развитие, а также способствуют устранению зависимости потребителей энергии от поставок традиционных энергоносителей. Увеличение доли биомассы в качестве топлива для генерации энергии приводит к снижению «углеродного следа», который неизбежно возникает при использовании ископаемых топлив [2].

Производство льна в Тверской области достигает 6 тысяч тон в год, причем до 70% масс. составляет отход производства костра льна, которая представляет собой одревесневшие части стебля льна, преимущественно в виде мелкой соломки, остающееся после стадии трепания льна. Следовательно, на льнозаводах образуется значительное количество отходов [3].

Обычно костра льна образует огромные отвалы или отправляется на сжигание в топку для отопления заводов. В северо-западном регионе РФ имеются большие постоянно пополняемые запасы льняной костры, которая сегодня в силу различных причин практически не перерабатывается. Отходы растительной биомассы могут быть

преобразованы в ценные продукты и биотоплива с помощью различных термических, физико-химических и биологических процессов [4-5]. Для производства этих продуктов возможно использование сырья растительного происхождения как одного из альтернативных путей получения различных углеводов [6-8].

Быстрый пиролиз по мнению многих исследователей является одним из эффективных методов переработки отходов растительного сырья поскольку обладает такими преимуществами как: низкое содержание смол в летучих продуктах; возможность создания автономных мобильных энергетических установок замкнутого цикла, работающих в непрерывном режиме; возможность управления конверсией в целевые продукты за счет регулирования времени удерживания сырья в зоне нагрева [9].

Поэтому исследования направленные на изучение влияния условий термической переработки растительной биомассы являются актуальными, а результаты этих исследований в дальнейшем, вероятно, будут способствовать увеличению доли использования отходов растительной биомассы в процессах генерации энергии.

#### **Методы и методики**

В данной работе были исследованы процессы медленного и быстрого отходов растительной биомассы на лабораторных установках.

Установка медленного пиролиза представлена стальным реактором периодического действия. Скорость нагрева сырья в установке медленного пиролиза не превышала  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , при полном времени проведения эксперимента 96 мин.

Для изучения процесса быстрого пиролиза была использована лабораторная установка с шнековым питателем, проходящим через трубчатый реактор, обогреваемый индукционной печью с зоной нагрева длиной 10 см. Расчетное время нахождения частиц сырья в нагретой зоне, составляло 4 – 5 с при скорости нагрева сырья около  $500^{\circ}\text{C}/\text{с}$ .

Температурный диапазон исследований процесса пиролиза был одинаков для обоих случаев и составлял область от 500 до  $700^{\circ}\text{C}$ . Массовые доли продуктов пиролиза для быстрого и медленного пиролиза определялись гравиметрически.

В качестве образцов отходов льноперерабатывающих производств были взяты образцы костры льна с размером частиц костры льна от 1 до 2 мм с исходной влажностью 4,5%, зольностью 4,1% и низшей удельной теплотой сгорания –  $17,25 \text{ кДж}/\text{г}$ .

В рамках исследования были определены исходные характеристики костры льна: влажность (ГОСТ Р 54186-2010) и зольность. Анализ зольности был выполнен посредством прокаливания навесок образцов массой 1 г помещенных в фарфоровые тигли в течение 4,5 часов при температуре  $575^{\circ}\text{C}$  в муфельной печи.

Температурный диапазон, для процессов озоления был выбран для определения общего количества зольности (учитывающий также летучую золу) [10].

Теплотворная способность исходной костры и углеродных остатков пиролиза определялось в соответствии с ГОСТ 147-2013 при использовании бомбового адиабатического калориметра АБК-1.

В работе был проведен элементный анализ образцов на содержание углерода, водорода, азота и кислорода (CHNO). Для анализа были выбраны образцы с воздушно-равновесной влажностью. Углерод и водород были определены по ускоренному методу ГОСТ 2408.1, а определение азота было осуществлено в соответствии с ГОСТ 28743. Содержание кислорода было рассчитано по разности известных компонентов исходя из расчета на аналитическое состояние пробы.

Состав газообразных продуктов определялся с использованием газохроматографического комплекса на основе хроматографов Газохром 2000 и Кристаллюкс 4000М. Анализ состава жидких продуктов пиролиза костры льна был выполнен с помощью газового хромато-масс-спектрометрического анализа с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S Shimadzu.

Анализ удельной площади поверхности выбранных образцов углеродных остатков и распределение пор по размерам было выполнено методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Весман Coultertm SA 3100.

### **Результаты и обсуждения**

Согласно полученным экспериментальным данным, представленным на рисунке 1, процесс быстрого пиролиза костры льна в интервале температур от 600 до 700 °С характеризуется большими выходами жидких продуктов и меньшими выходами газообразных продуктов пиролиза по сравнению с медленным пиролизом.

Состав газообразных продуктов быстрого и медленного пиролиза костры льна также существенно отличается. В первую очередь следует отметить снижение концентрации метана в составе газообразных продуктов быстрого пиролиза в 1,4-1,6 раза по сравнению с медленным пиролизом, проведенным при той же температуре. Наиболее существенно в составе пиролизных газов быстрого и медленного пиролиза отличаются концентрации CO и CO<sub>2</sub> (см. рисунок 2).

В случае быстрого пиролиза существенно возросло количество образованного CO и снижалась доля CO<sub>2</sub>.

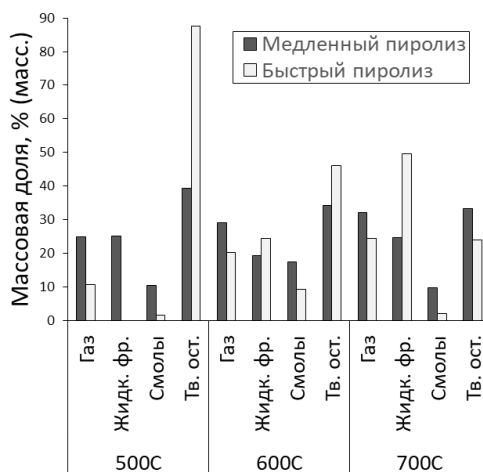


Рис. 1. Зависимость массовой доли продуктов медленного и быстрого пиролиза костры льна от температуры процесса

Содержание этана и пропана в пиролизном газе практически не изменялось при изменении типа проведения процесса. Тем не менее следует отметить, что концентрация этилена в случае быстрого пиролиза была выше в 3-3,5 раза по сравнению с медленным, а при температуре быстрого пиролиза 700 °С достигала значения 3,7% об.

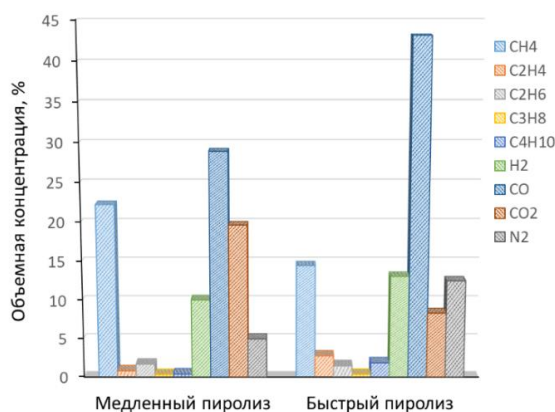


Рис. 2. Сравнение состава газообразных продуктов быстрого и медленного пиролиза костры льна (700 °С)

Следует также отметить, что концентрация водорода в газообразных продуктах также была выше в случае быстрого пиролиза в 1,2-1,3 раза. Состав жидких продуктов быстрого пиролиза весьма сходен с составом жидкой фракции, полученной при медленном пиролизе костры льна. Следует отметить, что основные компоненты жидких продуктов содержатся в меньших концентрациях, что выражается в снижении высот (площадей) наблюдаемых на хроматограмме пиков (см. рис. 3).

В составе жидких фракций быстрого пиролиза костры льна существенно уменьшилось содержание низкомолекулярных кислот и альдегидов, гваякола и его производных по сравнению с составом жидких продуктов медленного пиролиза, полученного при одинаковой температуре реактора.

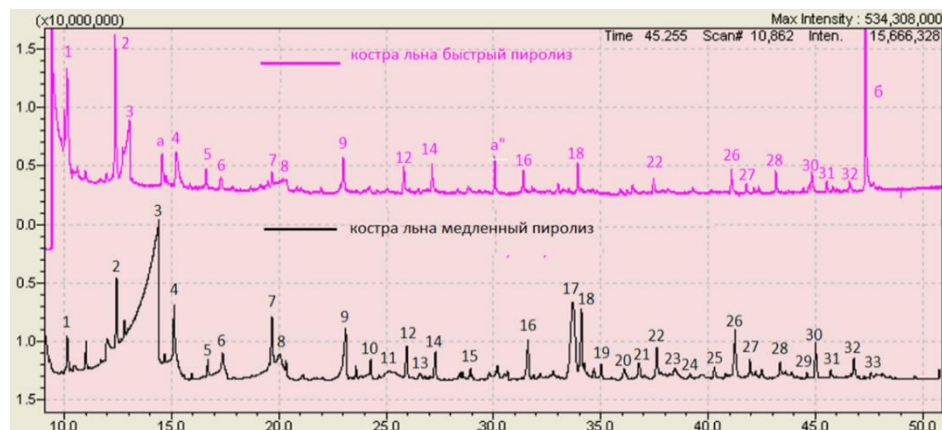


Рис. 3. Сравнение состава жидких продуктов костры льна полученных быстрым и медленным пиролизом ( $t = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

*a* – 2-бутеналь; *a''* – 3,4-дигидрокси-3-циклобутен-1,2-дион; *б* – додекановая кислота; 1 – ацетон; 2 – винилацетат; 3 – уксусная кислота; 4 – 2-оксопропаналь; 5 – ацетилпропионил; 6 – гидрокс ацетальдегид; 7 – не распознан; 8 – 1-гидрокси-2-бутанон; 9 – фурфураль; 10 – этил 2-оксопропионат; 11 – фурфуриловый спирт; 12 – 3,4-дигидро-2-пиран; 13 – 4-винил-4,5-дигидро-3H-пиразол; 14 – 3-метилциклопентанон; 15 – 5-метил-2-фурфурол; 16 – 1,2-диоксоциклогексан; 17 – пентаналь; 18 – гваякол; 19 – 2-нонен; 20 – 4-этил-3-гексанон; 21 – 1-метилгексилгидропероксид; 22 – 2-метокси-*p*-крезол; 23 – гидропероксидгептила; 24 – 3-гидрокси-6-метилпиридазин; 25 – 4-этилгваякол; 26 – 4-винилгваякол; 27 – 2,6-диметокси-фенол; 28 – изованилин; 29 – 1,2,4-триметоксибензол; 30 – 2-метокси-4-пропенилфенол; 31 – ацетованиллон; 32 – ваниллизилметилкетон; 33 – 2-метилбутилацетат

Твердые остатки медленного и быстрого пиролиза костры льна также отличались по своим характеристикам (см. таблицу). Следует отметить несколько большую зольность углеродсодержащего остатка медленного пиролиза костры льна, что вероятно связано с его большей «зрелостью» по сравнению с остатком, полученный в процесс быстрого пиролиза. Это также подтверждают данные элементного анализа, согласно которому содержание углерода и кислорода в остатке быстрого пиролиза составляет соотв. 60,7% и 25,1% против 65,9% и 12,6% в остатке медленного пиролиза. Низшая удельная теплота сгорания твердого остатка быстрого пиролиза в 1,08 раз ниже, чем в случае с твердым остатком медленного пиролиза, что еще раз подтверждает описанные выше результаты. Удельный объем пор и удельная площадь поверхности у образца углеродного остатка быстрого

пиролиза существенно выше аналогичных остатков, полученных посредством медленного пиролиза.

Таблица

Сравнение характеристик углеродных остатков быстрого и медленного пиролиза костры льна полученных при температуре реактора 700 °С

Параметр	Медленный пиролиз	Быстрый пиролиз
Зольность, %	10,30	9,13
Теплота сгорания, кДж/г	25,02	23,25
Содержание, %		
С	65,9	60,7
Н	6,7	5,1
О	12,6	25,1
N	0,8	0,7
Распределение пор по размерам, %		
< 6 нм	29,28	29,82
6-8 нм	14,05	14,27
8-10 нм	7,28	7,61
10-12 нм	8,20	7,88
12-16 нм	8,06	8,28
16-20 нм	7,39	7,26
20-80 нм	20,25	18,68
> 80 нм	5,48	6,2
Удельный объем пор, мл/г	0,0253	0,03155
Удельная площадь поверхности (t-Plot), м <sup>2</sup> /г	23,1	30,5

Данный факт, возможно, может объясняться высокими скоростями нагрева и низким временем удерживания летучих, что снижает процессы коксообразования в порах образцов.

### Заключение

В ходе исследования было установлено, что выбор способа термической переработки отходов растительной биомассы способен существенно влиять на выходы и свойства получаемых продуктов. По выполненной работе можно сделать следующие выводы:

1. Увеличение скорости нагрева сырья ведет к увеличению выхода жидких продуктов и снижению выхода газообразных продуктов пиролиза костры льна. Выход жидких продуктов быстрого пиролиза

при температуре реактора 700°C, в 2,02 раза превышал выход жидких продуктов при медленном пиролизе при аналогичной температуре.

2. Газообразные продукты быстрого пиролиза содержат большие концентрации монооксида углерода в 1,3–1,5 раза, этилена в 3–3,5 раза, водорода в 1,2–1,3 раза, что говорит о возможной интенсификации процессов дегидрирования или об изменении механизмов многочисленных процессов термодеструкции.

3. Состав жидких продуктов быстрого пиролиза костры льна отличается существенно меньшее содержание низкомолекулярных кислот и альдегидов, гваякола и его производных по сравнению с составом жидких продуктов медленного пиролиза.

4. Твердые углеродные остатки быстрого пиролиза характеризуются большей пористостью и площадью удельной поверхности, но меньшей удельной теплотой сгорания и меньшей «зрелостью» по сравнению с остатками медленного пиролиза.

Таким образом, использование метода быстрого пиролиза позволяет получить большие выходы жидкой фракции пиролиза для синтеза жидких транспортабельных биотоплив, а также газообразных продуктов – монооксида углерода, этилена и водорода, способных найти применение для нужд нефтехимического синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (20-69-47084).

#### **Список литературы**

1. Martins F., Felgueiras C., Smitkova M. et al. Analysis of Fossil Fuel Energy Consumption and Environmental Impacts in European Countries *Energies* // 2019, V. 12, P. 964.
2. Reid W. V., Alil M.K., Field C. B. The future of bioenergy//*Glob Change Biol.* 2020, V. 26, P. 274-286.
3. Dickerson Th., Soria J., Catalytic Fast Pyrolysis: A Review, *Energies*, 2013, V.6, P. 514-538.
4. Niebel A., Funke A., Pfitzer C., et al. Fast Pyrolysis of Wheat Straw—Improvements of Operational Stability in 10 Years of Bioliq Pilot Plant Operation // *Energy & Fuels* 2021, V. 35 (14), P.11333-11345.
5. Park H.J., Dong J.-I., Jeon J.-K., et al., *Chem. Eng. J.*, 2008, V.143, p.124.
6. Demirbas A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004, V. 72, P. 243–248.
7. Heo H.S., Park H.J., Park Y-K et al. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed. *Bioresource Technology* 2010, V.101, p.91.
8. Mohan D, Pittman CU, Steele PH. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a 601 critical review // *Energy Fuel.* 2006. V.20, p. 848–89.
9. Oasmaa, A; Meier, D. In *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*; Bridgwater, A. V., // Ed CPL Scientific Publishing: Newbury, U.K., 2005; V. 3, P. 19-43.

10. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы // М., Экология, 1991. 74 с.

*Об авторах:*

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, г. Тверь, e-mail: [pn-just@yandex.ru](mailto:pn-just@yandex.ru)

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, г. Тверь, e-mail: [tschalov-kv@yandex.ru](mailto:tschalov-kv@yandex.ru)

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, г. Тверь, e-mail: [kosivtsov@science.tver.ru](mailto:kosivtsov@science.tver.ru)

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственной технической университет, г. Тверь, e-mail: [sulmanmikhail@yandex.ru](mailto:sulmanmikhail@yandex.ru)

## **COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF PRODUCTS OF FAST AND SLOW PYROLYSIS OF FLAX SHIVE**

**Yu.V. Lugovoy, K.V. Chalov, Yu.Yu. Kosivtsov, M.G. Sulman**

Tver State Technical University, Tver

The article presents the results of experimental studies of the pyrolysis of flax shive, carried out in various temperature conditions. The influence of the method of organizing the pyrolysis process on the yield, composition and properties of gaseous, liquid and solid products has been studied. The composition of gaseous and liquid pyrolysis products has been studied in detail and their comparative analysis has been performed. A detailed comparison is given of the properties of solid carbon residues of flax pyrolysis such as ash content, elemental composition, pore size distribution and specific surface area.

**Keywords:** *fast pyrolysis, slow pyrolysis, flax brome, plant biomass, waste.*