

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.1.12

УДК 674.8

Ю.Л. Юрьев, И.К. ГиндулинУральский государственный лесотехнический
университет, Екатеринбург, Россия**К ВОПРОСУ О КАЧЕСТВЕ УГЛЯ ИЗ БЕРЕЗОВЫХ СУЧЬЕВ**

В диапазоне температур 400–700 °С проведен пиролиз щепы, произведенной из спелой древесины (СД) и березовых сучьев (БС). Для каждого 100-градусного температурного диапазона получены линейные уравнения регрессии, адекватно описывающие процесс.

Установлено, что при конечной температуре пиролиза ниже 500 °С выход древесного угля (ДУ) из БС существенно ниже, чем из СД, но с повышением конечной температуры пиролиза это различие нивелируется, а при 700 °С выход ДУ практически одинаков. Показано, что кажущаяся плотность ДУ имеет минимум при температуре около 500 °С, что можно объяснить уплотнением углеродной матрицы и переходом ее в более термостойкую структуру.

ДУ из БС, полученный при температуре не менее 500 °С, может использоваться в качестве сырья для активации. Температура пиролиза сучьев 600 °С и выше обеспечивает получение ДУ, который отвечает требованиям российского стандарта.

Ключевые слова: *древесный уголь, факторы пиролиза, выход, содержание нелетучего углерода, кажущаяся плотность.*

Yu.L. Yuriev, I.K. GindulinUral State Forest Engineering University,
Ekaterinburg, Russian Federation**A MATTER OF QUALITY CHARCOAL FROM BIRCH TWIGS**

In the temperature range of 400–700 °C with chip pyrolysis conducted produced from mature wood (MW) and birch twigs (BT). For each 100-degree temperature range received linear regression equation that adequately describe the process.

It is ascertained that when the ultimate temperature pyrolysis below 500 °C charcoal yield from BT is substantially lower than MW, but with higher end temperature pyrolysis of this distinction is blurred, and at 700 °C charcoal yield almost the same. It is shown that the apparent density of charcoal has a minimum at a temperature of about 500 °C, which may be attributed to seal carbon matrix and transition it into a more heat-resistant structure.

Charcoal of BT obtained at a temperature of not less than 500 °C, can be used as raw material for activation. Temperature pyrolysis boughs 600 °C and above provides control that meets the requirements of Russian standard.

Keywords: *charcoal, pyrolysis, yield, fixed carbon, apparent density.*

При заготовке березовой древесины около 5 % ее объема составляют сучья, которые практически не используются даже в регионах со сравнительно невысокой лесистостью. По нашему мнению, одним из реальных вариантов их использования может быть их пиролиз с получением древесного угля [1, 2]. Березовый уголь имеет широкий спектр сфер применения [3, 4]. В свою очередь, на его основе возможно получение других углеродных материалов – древесноугольных брикетов [5], активных углей и окисленных углей, которые расширяют круг потребителей и экономическую эффективность производства [6–8]. Для квалифицированного решения этого вопроса необходимо знать зависимость свойств древесного угля (ДУ), полученного из березовых сучьев (БС), от основных факторов пиролиза.

Материалы и методы исследования

Для проведения пиролиза использовали щепу размерами 2×10×30 мм из образцов спелой древесины (СД) диаметром 14 см и БС диаметром 4 см, отобранных в Верх-Исетском лесхозе Свердловской области. В образцах древесины определяли содержание целлюлозы по Кюршнеру и лигнина по Кенигу в модификации Комарова [9].

Исследования проводили в следующих диапазонах: температура процесса (X_1) от 400 до 700 °С, продолжительность (X_2) от 20 до 40 мин. Для получения адекватных математических моделей был выбран план ПФЭ 2², состоящий из четырех опытов. Каждый опыт дублировался [10].

Исходя из целей работы в качестве функций отклика выбраны: Y_1 – выход ДУ, %; Y_2 – содержание НУ, % (ГОСТ 7657–84); Y_3 – кажущаяся плотность ДУ, г/см³ (ГОСТ 7657–84); Y_4 – активность ДУ по йоду, % (ГОСТ 6217–74). В каждом опыте ДУ контролировали на зольность (ГОСТ 12596–67).

Результаты

Результаты анализа химического состава СД и БС показали существенное различие между ними. Так, если СД содержала 42,7 % целлюлозы и 22,5 % лигнина, то для БС эти показатели составили только 39 и 18 % соответственно. Имея в виду, что целлюлоза и лигнин – основные углеобразующие компоненты, можно было ожидать, что выход и свойства ДУ из БС будет существенно отличаться от тех же показателей для ДУ из СД.

В табл. 1 представлен вид уравнений регрессии, адекватно описывающих зависимость выхода и свойств ДУ при пиролизе БС.

Таблица 1

Коэффициенты регрессии. Пиролиз БС

Функция отклика	Вид уравнения регрессии для температурного диапазона		
	400–500 °С	500–600 °С	600–700 °С
Y_1	$22,3-1,7 X_1$	$19,8-0,85 X_1$	18,5
Y_2	$83,3+4,3 X_1+2,8 X_2$	$90,5+3,0 X_1+2,0 X_2$	$95,0+1,5 X_1$
Y_3	$0,403-0,028 X_1$	$0,403+0,028 X_1$	$0,455+0,025 X_1$
Y_3	$8,0+5,0 X_1$	13,5	14,0

Как видно из полученных уравнений, на выход ДУ из БС в интервалах 400–500 и 500–600 °С определяющее влияние оказывает температура процесса. В диапазоне 600–700 °С выход ДУ можно считать постоянным, что говорит о повышении термической устойчивости углеродной матрицы.

Влияние температуры пиролиза и продолжительности процесса на содержание нелетучего углерода в ДУ постоянно ослабевает с ростом температуры пиролиза от 400 до 700 °С, а в диапазоне 600–700 °С влияние продолжительности процесса становится незначимым.

На величину кажущейся плотности ДУ, полученного из древесины сучьев, в данном диапазоне значений оказывает влияние только температура. До температуры 500 °С кажущаяся плотность ДУ снижается, а затем возрастает.

Адсорбционная активность по йоду возрастает с повышением температуры до 500 °С, после чего ее рост прекращается.

Наиболее приемлемым режимом пиролиза сучьев для развития пористой структуры получаемых из них углей является следующий: конечная температура пиролиза 500 °С, продолжительность – 20 мин, об этом свидетельствуют такие показатели, как суммарный объем пор и активность по йоду.

Уравнения даны для 100-градусных диапазонов температуры пиролиза. В сравнительно узких температурных диапазонах зависимости имеют линейный характер, что облегчает понимание физической сущности процесса.

Из полученных данных видно, что на свойства ДУ из БС наибольшее влияние оказывает температура. Влияние продолжительности пиролиза значимо лишь для содержания нелетучего углерода в ДУ, по-

лученном в диапазоне температур 400–500 °С, и величины кажущейся плотности ДУ, полученного в диапазоне температур 600–700 °С.

Для ДУ из СД в 100-градусных интервалах температур пиролиза получены зависимости, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты регрессии. Пиролиз СД

Функция отклика	вид уравнения регрессии для температурного диапазона		
	400–500 °С	500–600 °С	600–700 °С
Y_1	$26,2-2,9X_1-0,9X_2$	$26,2-2,9X_1-1,9X_2$	$19,3-0,8X_1$
Y_2	$87,3+3,8X_1+2,3X_2$	$93,3+2,3X_1+1,8X_2$	$97,0+1,5X_1$
Y_3	$0,370-0,015X_1$	$0,383+0,028X_1$	$0,433+0,023X_1$
Y_3	$7,0+2,5X_1$	$12,3+2,8X_1$	15,0

Сравнение нулевых коэффициентов уравнений регрессии для пиролиза БС (см. табл. 1) и СД (см. табл. 2) показывает, что переработка БС дает пониженный выход ДУ и сам ДУ имеет более низкую кажущуюся плотность по сравнению с ДУ из СД.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показана зависимость выхода ДУ, полученного при пиролизе древесины различного качества, от температуры процесса. Видно, что при относительно невысокой температуре пиролиза выход ДУ из БС существенно ниже, чем из СД, но с повышением конечной температуры пиролиза это различие сглаживается, а при температуре пиролиза 700 °С выход ДУ практически одинаков.

Полученные зависимости подтвердили наше предположение, что БС может дать пониженный выход ДУ, так как содержание углеобразующих компонентов (лигнина и целлюлозы) в этой древесине существенно ниже, чем в СД. Особенно это заметно при сравнительно низкой конечной температуре пиролиза (ниже 500 °С). Однако с учетом того, что в РФ основную массу ДУ производят при температуре выше 500 °С, использование БС вместо СД не приведет к существенному повышению нормы расхода древесины на 1 т ДУ.

На рис. 2 видно, что при конечной температуре пиролиза ниже 500 °С содержание нелетучего углерода в ДУ из БС существенно ниже, чем в ДУ из СД. Мы предполагаем здесь прямую зависимость с содержанием целлюлозы в исходной древесине, так как из всех компонентов древесины кристаллитную, т.е. более устойчивую, структуру имеет

только она [11]. Вместе с тем на рис. 2 видно, что переработка БС при температуре пиролиза выше 600 °С дает ДУ с содержанием нелетучего углерода выше требований ГОСТ 7657–84 для марки А высшего сорта.

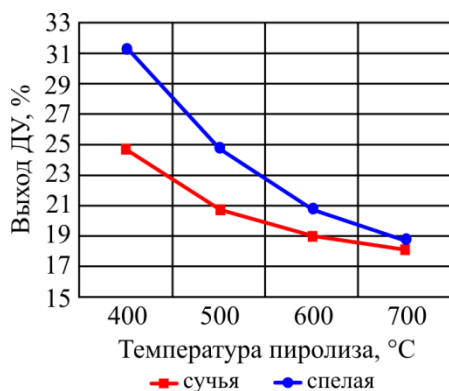


Рис. 1. Зависимость выхода ДУ от температуры пиролиза

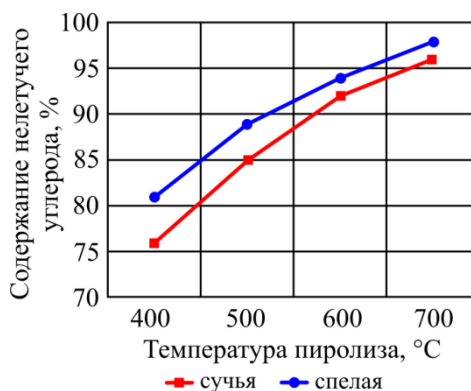


Рис. 2. Зависимость содержания нелетучего углерода в ДУ от температуры пиролиза

Значение кажущейся плотности ДУ, полученного из обоих образцов древесины, имеет минимум при температуре пиролиза около 500 °С (рис. 3).

Наличие этого минимума связано с процессами уплотнения первоначально сравнительно рыхлой углеродной матрицы в более упорядоченную и термоустойчивую с ростом конечной температуры пиролиза.

На рис. 4 показана зависимость адсорбционной активности ДУ по йоду от температуры.

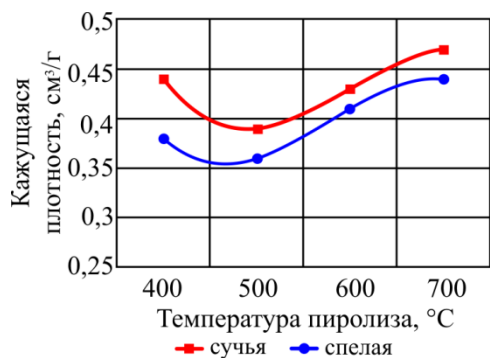


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности ДУ от температуры пиролиза

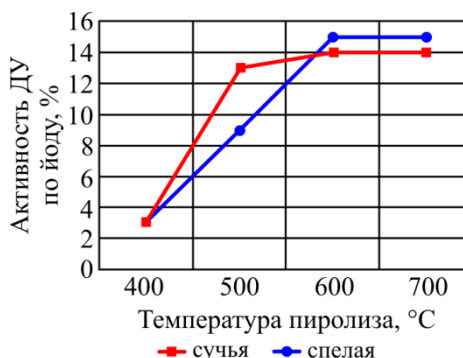


Рис. 4. Зависимость адсорбционной активности ДУ по йоду от температуры пиролиза

У всех образцов в интервале температур 600–700 °С отмечается стабилизация показателя «активность по йоду», что связано с ограниченными возможностями термической активации. Дальнейшее развитие пористой структуры возможно только за счет проведения химической активации.

Для всех образцов наблюдалась сходная картина влияния температуры и продолжительности на свойства древесных углей. Выход ДУ падает с увеличением температуры, содержание нелетучего углерода и зольность увеличиваются. Кажущаяся плотность имеет минимальные значения при температуре 500 °С. Активность ДУ по йоду растет до температуры 600 °С.

Пиролиз древесины сучьев при температуре 500 °С и выше приводит к получению ДУ, имеющего сформированную пористую углеродную матрицу. Такой продукт может использоваться как в качестве твердого восстановителя, так и в качестве сырья для получения сорбентов, ионообменников и других углеродных материалов.

Список литературы

1. Юрьев Ю.Л., Солдатов А.В. Термохимическая переработка древесины в условиях лесопромышленного предприятия // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2005. – № 3. – С. 113–118.
2. Пиролиз березовой древесины горельников / Е.В. Халимов, Ю.Л. Юрьев, Т.В. Штеба, И.К. Гиндулин // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 3. – С. 76–78.
3. Юрьев Ю.Л. Тенденции развития технологии пиролиза древесины // Леса России и хозяйство в них. – 2016. – Вып. 3 (58). – С. 58–63.
4. Daniel M. Kammen, Debra J. Lew. Review of Technologies for the Production and Use of Charcoal. – URL: http://rael.berkeley.edu/old_drupal/sites/default/files/very-old-site/Kammen.charcoal.pdf
5. Пономарев О.С., Гиндулин И.К., Юрьев Ю.Л. Брикетирование некондиционного древесного угля // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2012. – № 2. – С. 103–105.
6. Дроздова Н.А., Юрьев Ю.Л. Активация березового и осинового угля // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 13. – С. 147–148.
7. Юрьев Ю.Л., Дроздова Н.А., Панова Т.М. Доочистка артезианской воды с применением модифицированных древесных углей // Вестник Казанского технического университета. – 2013. – Т. 16, № 19. – С. 85–87.
8. Исследование возможности применения древесного угля для стабилизации пива / Ю.Л. Юрьев, Т.М. Панова, Н.А. Дроздова, К.Ю. Тропи-

на // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2010. – № 5. – С. 120–124.

9. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

10. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.

11. Byrne C.E., Nagle D.C. Carbonized wood monoliths – characterization // Carbon. – 1997. – Т. 35, no. 2. – С. 267–273.

References

1. Iur'ev Iu.L., Soldatov A.V. Termokhimicheskaja pererabotka drevesiny v usloviakh lesopromyshlennogo predpriiatiia [Thermochemical processing of wood in a timber enterprise]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Lesnoi zhurnal*, 2005, no. 3, pp. 113-118.

2. Khalimov E.V., Iur'ev Iu.L., Shteba T.V., Gindulin I.K. Piroliz berezovoi drevesiny gorelnikov [The pyrolysis of Birch burnt wood]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2017, vol. 20, no. 3, pp. 76-78.

3. Iur'ev Iu.L. Tendentsii razvitiia tekhnologii piroliza drevesiny [The development trends of technologies of pyrolysis of wood]. *Lesn Rossii i khoziaistvo v nikh*, 2016, iss. 3 (58), pp. 58-63.

4. Daniel M. Kammen, Debra J. Lew. Review of Technologies for the Production and Use of Charcoal. URL: <http://rael.berkeley.edu/sites/default/files/old-site-files/2005/Kammen-Lew-Charcoal-2005.pdf>

5. Ponomarev O.S., Gindulin I.K., Iur'ev Iu.L. Briktirovanie nekonditsionnogo drevesnogo uгля [Briquetting of substandard charcoal]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Lesnoi zhurnal*, 2012, no. 2, pp. 103-105.

6. Drozdova N.A., Iur'ev Iu.L. Aktivatsiia berezovogo i osinovogo uгля. [Activation of birch and birch charcoal]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2012, vol. 15, no. 13, pp. 147-148.

7. Iur'ev Iu.L., Drozdova N.A., Panova T.M. Doochistka artezijskoi vody s primeneniem modifitsirovannykh drevesnykh uglei [Artesian water purification using modified charcoals]. *Vestnik Kazanskogo tekhnicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 19, pp. 85-87.

8. Iu.L. Iur'ev, T.M. Panova, N.A. Drozdova, K.Iu. Tropina. Issledovanie vozmozhnosti primeneniia drevesnogo uгля dlia stabilizatsii piva [Study of Possibility of Applying Charcoals for Beer Stabilization]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Lesnoi zhurnal*, 2010, no. 5, pp. 120-124.

9. Obolenskaia A.V., El'nitskaia Z.P., Leonovich A.A. Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tsellulozy [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, Ekologiya, 1991, 320 p.

10. Akhnazarova S.L., Kafarov V.V. Optimizatsiia eksperimenta v khimii i khimicheskoi tekhnologii [Optimization of experiment in chemistry and chemical technology]. Moscow, Vysshiaia shkola, 1978, 319 p.

11. Byrne C.E., Nagle D.C. Carbonized wood monoliths – characterization. *Carbon*. 1997, vol. 35, no. 2, pp. 267-273.

Получено 20.02.2018

Об авторах

Юрьев Юрий Леонидович (Екатеринбург, Россия) – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов Уральского государственного лесотехнического университета (620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, e-mail: charekat@mail.ru).

Гиндулин Ильдар Касимович (Екатеринбург, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов Уральского государственного лесотехнического университета (620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, e-mail: tradeek@mail.ru).

About the authors

Yuriy L. Yuryev (Ekaterinburg, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief of Department of Chemical Technology of Wood, Biotechnology and Nanomaterials, Ural State Forest Engineering University (37, Sibirskiy Trakt, Ekaterinburg, 620100, e-mail: charekat@mail.ru).

Ildar K. Gindulin (Ekaterinburg, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Technology of Wood, Biotechnology and Nanomaterials, Ural State Forest Engineering University (37, Sibirskiy Trakt, Ekaterinburg, 620100, e-mail: tradeek@mail.ru).