

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.1.09

УДК 674.8

Ю.Л. ЮрьевУральский государственный лесотехнический
университет, Екатеринбург, Россия**СВОЙСТВА УГЛЯ ИЗ ТОНКОМЕРНОЙ
БЕРЕЗОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ**

Изучено относительное влияние продолжительности и конечной температуры пиролиза на выход и свойства березового угля из спелой (СД) и тонкомерной (ТД) древесины. Исследован диапазон температуры пиролиза от 400 до 700 °С. Показано, что в каждом 100-градусном диапазоне зависимость выхода ДУ и важных показателей его качества (содержание нелетучего углерода, кажущаяся плотность и активность по йоду) адекватно описывается линейными уравнениями.

Установлено, что при конечной температуре пиролиза ниже 500 °С выход древесного угля (ДУ) из ТД существенно ниже, чем из СД, но с повышением конечной температуры пиролиза это различие сглаживается, а при 700 °С выход ДУ практически одинаков. Показано, что кажущаяся плотность ДУ имеет минимум при температуре 500–550 °С. Это явление можно объяснить структурной перестройкой углеродной матрицы и переходом ее в более термостойкую структуру. ДУ из ТД, полученный при температуре 550 °С и выше, соответствует требованиям российского стандарта и может использоваться в качестве сырья для активации.

В целом можно сделать вывод, что использование ТД вместо СД не приведет к существенному повышению нормы расхода древесины на 1 т ДУ.

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

Yu.L. YurievUral State Forest Engineering University,
Ekaterinburg, Russian Federation**CHARCOAL PROPERTIES OF SMALL
SIZE BIRCH WOOD**

We studied the relative impact duration and end temperature pyrolysis on yield and properties of birch coal from mature wood (MW) and young wood (YW). Investigated the pyrolysis temperature range from 400 up to 700 °C. It is shown that in every 100-degrees range dependence of yield and important indicators of the charcoal quality (fixed carbon, apparent density and active iodine) are adequately described by linear equations.

It is ascertained that when the ultimate temperature pyrolysis below 500 charcoal yield from YW substantially lower than MW, but with higher end temperature pyrolysis of this difference is smoothed, and at 700°C output DO almost the same. It is shown that the charcoal apparent density has a minimum at a temperature of 500 ... 550 °C. We explain this

phenomenon of structural adjustment and transition matrix carbon it more heat-resistant structure. Charcoal from YW, obtained at a temperature of 550 °C and above, meets the requirements of Russian standards and can be used as raw material for activation.

In general it can be concluded that the use of YW instead of MW will not lead to a significant increase in usage rate of wood for 1 ton charcoal.

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

При проведении рубок ухода и лесозаготовках образуется большое количество тонкомерной березовой древесины, не имеющей эффективного сбыта [1]. По нашему мнению, одним из вариантов ее использования может быть термохимическая переработка с получением древесного угля, который имеет широкий спектр сфер применения [2, 3]. На основе древесного угля возможно получение других углеродных материалов – древесноугольных брикетов [4], активных углей и окисленных углей, которые еще более расширяют круг потребителей [5–7]. Для квалифицированного решения этого вопроса необходимо знать зависимость свойств древесного угля, полученного из тонкомерной древесины, от основных факторов пиролиза.

Материалы и методы исследования

Использовали образцы СД диаметром 14 см и ТД диаметром 4 см, отобранные в Верх-Исетском лесхозе Свердловской области. Заготовленные образцы измельчались до стандартных размеров технологической щепы (2×10×30 мм). В образцах древесины определяли зольность (ГОСТ 12596–67), содержание целлюлозы по Кюршнеру и лигнина по Кенигу в модификации Комарова [8].

Исследовали влияние основных факторов пиролиза (температуры и продолжительности процесса) на выход и свойства получаемых древесных углей на основании ранее проведенных нами работ были выбраны следующие диапазоны действующих факторов: температура процесса (X_1) от 400 до 700 °С, продолжительность (X_2) от 20 до 40 мин.

При определении закономерностей процессов пиролиза применялись математические методы планирования эксперимента [9]. Для получения адекватных математических моделей был выбран план ПФЭ 2^2 , состоящий из четырех опытов. Каждый опыт дублировался. Обработка данных проводилась с использованием ППП Excel [10]. Однородность выборочных дисперсий проверялась по критерию Кохрена. Получены линейные уравнения регрессии, для которых значимость коэффициентов определена по критерию Стьюдента, а адекватность уравнений – по критерию Фишера [9].

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 анализировали на содержание золы (ГОСТ 12596–67).

Результаты

Результаты анализа химического состава СД и ТД представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав образцов исходной древесины

Показатель	Образец древесины	
	СД	ТД
Содержание лигнина, %	22,5	19,6
Содержание целлюлозы, %	42,7	40,3
Зольность, %	0,3	0,6

Как видно из табл. 1, ТД характеризуется пониженным, по сравнению с СД, содержанием лигнина и целлюлозы, в связи с чем можно ожидать, что выход и свойства ДУ из них могут существенно отличаться. В частности можно ожидать, что пиролиз ТД даст пониженный выход ДУ, так как содержание углеобразующих компонентов (суммы лигнина и целлюлозы) в тонкомерной древесине существенно ниже, чем в СД (59,9 и 65,2 %, соответственно).

В табл. 2 представлен вид уравнений регрессии, адекватно описывающих зависимость выхода и свойств ДУ при пиролизе ТД.

Таблица 2

Коэффициенты регрессии. Пиролиз ТД

Функция отклика	Вид уравнения регрессии для температурного диапазона		
	400–500 °С	500–600 °С	600–700 °С
Y_1	$24,0-2,0X_1$	$20,8-1,2X_1$	$18,9-0,8X_1-0,4X_2$
Y_2	$85,3+4,3X_1+2,8X_2$	$91,5+2,0X_1$	$95,3+1,8X_1$
Y_3	$0,285-0,030X_1$	$0,275+0,020X_1$	$0,328+0,023X_1+0,018X_2$
Y_3	$8,0+4,0X_1$	$16,0+4,0 X_1$	20,0

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, полученного из ТД, наибольшее влияние оказывает температура. Влияние продолжительности пиролиза значимо лишь для содержания нелетучего углерода в ДУ, полученном в диапазоне температур 400–500 °С, и величины кажущейся плотности ДУ, полученного при температуре 600–700 °С.

Для ДУ из СД в 100-градусных интервалах температур пиролиза, получены зависимости, представленные в табл. 3.

Таблица 3

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 ТД (см. табл. 2) и СД (см. табл. 3) показывает, что переработка ТД 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 невысокой температуре пиролиза выход ДУ из ТД 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 ТД может дать пониженный выход ДУ, так как содержание углеобразующих компонентов (лигнина и целлюлозы) в ней 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 ТД 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 ТД существенно ниже, чем в ДУ из СД. Мы предполагаем здесь прямую зависимость с содержа-

нием целлюлозы в исходной древесине, так как из всех компонентов древесины кристаллитную, т.е. более устойчивую, структуру имеет только она [11, 12]. Вместе с тем на рис. 2 видно, что переработка ТД при температуре пиролиза выше 550 °С дает ДУ с содержанием нелетучего углерода выше требований ГОСТ 7657–84 для марки А высшего сорта.

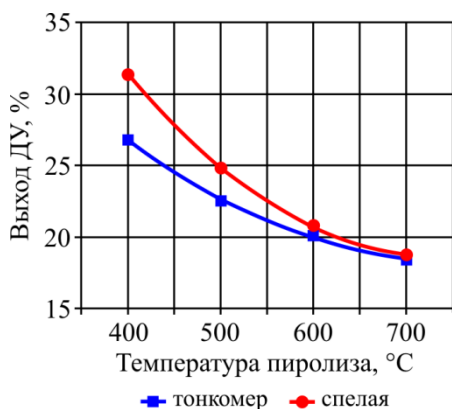


Рис. 1. Зависимость выхода ДУ от температуры пиролиза

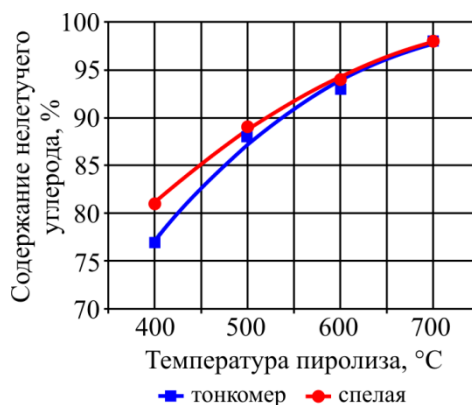


Рис. 2. Зависимость содержания нелетучего углерода в ДУ от температуры пиролиза

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.

Показатель активности по йоду углей, полученных при температуре пиролиза 400 °С практически одинакова у всех образцов, однако с увеличением температуры процесса активность по йоду у ДУ, полученных из ТД, имеет большие значения по сравнению с этим показателем для углей, полученных из СД. ТД является более рыхлой, поэтому открытая микропористость ДУ из ТД развита несколько лучше по сравнению с образцами ДУ из СД.

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.

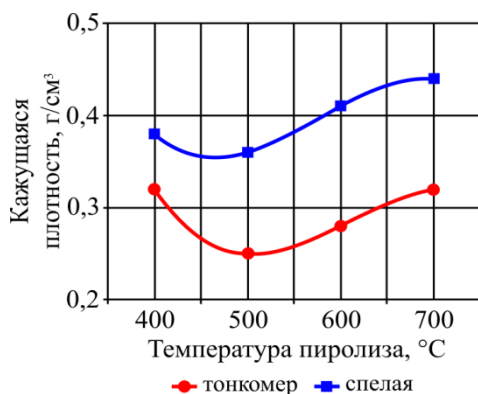


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности ДУ от температуры пиролиза

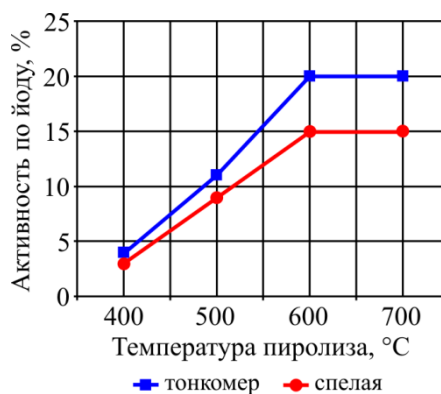


Рис. 4. Зависимость адсорбционной активности ДУ по йоду от температуры пиролиза

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 500–550 °С. Активность ДУ по йоду растет до температуры 600 °С.

Выводы

Пиролиз тонкомерной березовой древесины 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. Юрьев Ю.Л. Тенденции развития технологии пиролиза древесины // Леса России и хозяйство в них. – 2016. – Вып. 3 (58). – С. 58–63.
3. 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
4. Пономарев О.С., Гиндулин И.К., Юрьев Ю.Л. Брикетирование некондиционного древесного угля // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2012. – № 2. – С. 103–105.

5. Дроздова Н.А., Юрьев Ю.Л. Активация березового и осинового угля // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 13. – С. 147–148.
6. 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.
7. Исследование возможности применения древесного угля для стабилизации пива / Ю.Л. Юрьев, Т.М. Панова, Н.А. Дроздова, К.Ю. Тропина // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2010. – № 5. – С. 120–124.
8. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
9. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.
10. Корнелл П. Анализ данных в Excel. Просто как дважды два: учеб. пособие: пер. с англ. – М.: Эксмо, 2006. – 224 с.
11. Kercher A.K., Nagle D.C. Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis // Carbon. – 2003. – Vol. 41, no 1. – P. 15–27.
12. Byrne C.E., Nagle D.C. Carbonized wood monoliths – characterization // Carbon. – 1997. – Vol. 35, no. 2. – P. 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. Iur'ev Iu.L. Tendentsii razvitiia tekhnologii piroliza drevesiny [The development trends of technologies of pyrolysis of wood]. *Lesa Rossii i khoziaistvo v nikh*, 2016, iss. 3 (58), pp. 58-63.
3. Daniel M. Kammen & Debra J. Lew. Review of Technologies for the Production and Use of Charcoal, available at: <http://rael.berkeley.edu/sites/default/files/old-site-files/2005/Kammen-Lew-Charcoal-2005.pdf>
4. Ponomarev O.S., Gindulin I.K., Iur'ev Iu.L. Briketirovanie nekonditsionnogo drevesnogo uгля [Briquetting of substandard charcoal]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Lesnoi zhurnal*, 2012, no. 2, pp. 103-105.
5. 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.
6. Iur'ev Iu.L., Drozdova N.A., Panova T.M. Doochistka arteziianskoi vody s primeneniem modifitsirovannykh drevesnykh uglei [Artesian water purification using modified charcoals]. *Vestnik Kazanskogo tekhnicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 19, pp. 85-87.
7. Iur'ev Iu.L., Panova T.M., Drozdova N.A., Tropina K.Iu. 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.

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

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

10. Kornell P. *Analiz dannykh v Excel. Prosto kak dvazhdy dva* [Data analysis in Excel. Easy as 1, 2, 3]. Moscow, Eksmo, 2006, 224 p.

11. Kercher A.K., Nagle D.C. Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis. *Carbon*, 2003, vol. 41, no. 1, pp. 15-27.

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

Получено 21.02.2018

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).

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).