

УДК 622.23.054.53

UDC 622.23.054.53

4.3.1. Технологии, машины и оборудование для агропромышленного комплекса

4.3.1. Technologies, machinery and equipment for the agro-industrial complex

**ПАРОВАЯ АКТИВАЦИЯ КАРБОНИЗАТА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ПИРОЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ АДСОРБЕНТОВ****STEAM ACTIVATION OF CARBONIZATE OBTAINED BY PYROLYSIS OF ORGANIC WASTE FOR THE PRODUCTION OF HIGH-EFFICIENCY ADSORBENTS**Хайруллин Ильдар Фаритович  
Аспирант*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*Khairullin Ildar Faritovich  
Postgraduate Student*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*Сотников Виктор Георгиевич  
к.т.н, доцент*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*Sotnikov Viktor Georgievich  
Cand.Tech.Sci., Associate Professor*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*Сафин Рушан Гареевич  
д.т.н., профессор*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*Safin Rushan Gareevich  
Dr.Sci.Tech., Professor*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

Цель исследования заключалась в изучении процесса паровой активации углеродного остатка (карбонизата), образующегося при пиролизе органических отходов, а также определение рациональных условий получения высокоэффективных углеродных адсорбентов. В рамках экспериментальной части оценивалось, как температура активации, длительность обработки и размер частиц карбонизата влияют на выход активированного угля и развитие его пористой структуры

The aim of the study was to investigate the process of steam activation of carbon residue (carbonizate) formed during pyrolysis of organic waste, as well as to determine rational conditions for producing highly efficient carbon adsorbents. In the experimental part, the effect of activation temperature, treatment duration, and carbonizate particle size on the yield of activated carbon and the development of its porous structure was assessed

Ключевые слова: ПАРОВАЯ АКТИВАЦИЯ; ПИРОЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ; КАРБОНИЗАТ; ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА; АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ

Keywords: STEAM ACTIVATION; PYROLYSIS OF ORGANIC WASTE; CARBONIZATE; POROUS STRUCTURE; ADSORPTION ACTIVITY

<http://dx.doi.org/10.21515/1990-4665-219-025>

**Введение.** Активированные угли широко применяются для очистки газовых и жидких сред благодаря развитой пористой структуре и высокой адсорбционной способности [1]. Одним из перспективных направлений является получение углеродных адсорбентов из органических отходов растительного происхождения методом пиролиза с последующей активацией водяным паром [6, 7]. Такая технологическая схема позволяет

одновременно решать задачи утилизации отходов агропромышленного комплекса и получать востребованные сорбционные материалы [8].

Несмотря на большое количество работ, посвященных получению активированных углей из биомассы, вопросы влияния типа исходного сырья и режимов паровой активации на формирование пористой структуры и сорбционные свойства конечного продукта изучены недостаточно системно. Согласно имеющимся данным, характеристики активированных углей определяются строением и плотностью исходного растительного материала, а также температурно-временными параметрами активации [4, 5]. При интенсификации процесса развивается пористая структура, однако чрезмерная жесткость режима приводит к увеличению выгорания углерода и снижению выхода продукта. Для углей из биомассы удельная поверхность может достигать 500–1500 м<sup>2</sup>/г, а адсорбционные характеристики в существенной степени определяются как условиями активации, так и видом сырья [6, 9].

В связи с этим целью настоящего исследования являлось установление влияния температуры паровой активации, продолжительности процесса и дисперсности карбонизата на выход и адсорбционные свойства активированного угля, полученного из отходов растительного происхождения. В качестве объектов исследования выбраны распространённые отходы агропромышленного комплекса: лузга подсолнечника, костра льна и скорлупа грецкого ореха. Научная новизна исследования заключается в установлении зависимости между дисперсностью карбонизата и развитием пористой структуры активированного угля при паровой активации, а также в определении рациональных условий процесса для различных видов растительного сырья.

**Материалы и методы.** Для проведения экспериментов использовали навески сырья массой 50 г. Сырье предварительно

высушивали до влажности менее 10% и измельчали. Для исследования влияния дисперсности на процесс активации использовали образцы карбонизата с размером частиц 1, 5 и 10 мм.

Пиролиз осуществляли на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1, при температуре 500–550 °С. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин, продолжительность изотермической выдержки — 60 мин. Выход карбонизата составлял 30–40% от массы исходного сырья.

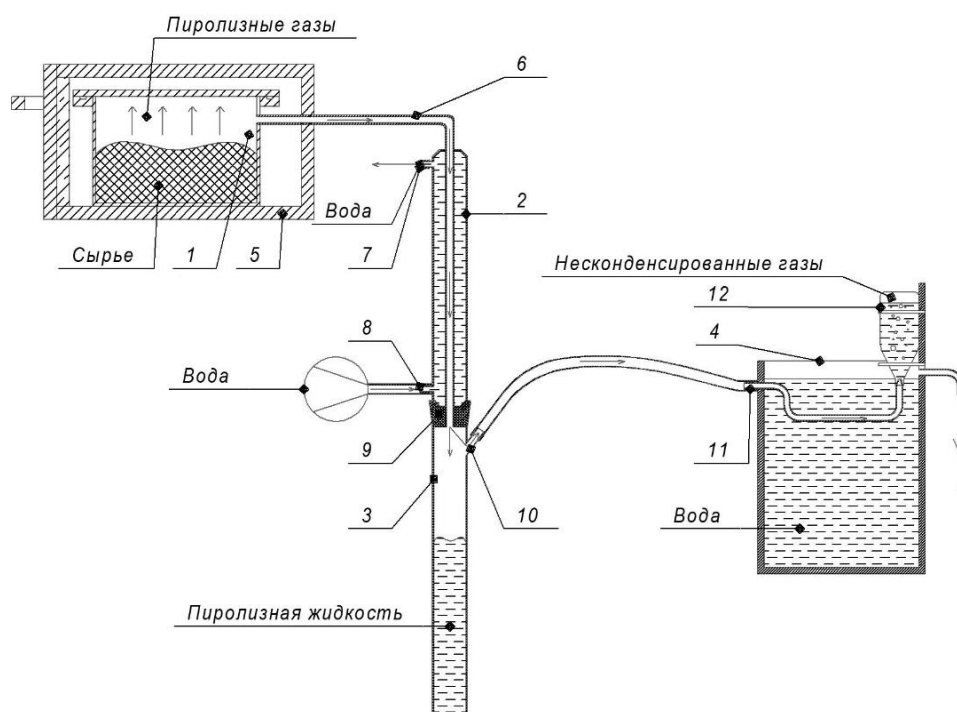


Рис. 1 – Схема лабораторной установки пиролиза: 1 – пиролизная камера, 2 – конденсатор, 3 – мерная колба, 4 – сборник газов, 5 – муфельная печь, 6 – выходной патрубок.

Паровую активацию проводили на лабораторной установке (рис. 2) при температуре 800–900 °С в течение 10–30 мин. Водяной пар подавали при фиксированном массовом соотношении пар:карбонизат = 1:1. Каждый эксперимент выполняли не менее чем в трех параллельных повторностях.

Относительная погрешность определения выхода активированного угля не превышала 3%.

Степень выгорания карбонизата рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{(m_K - m_{AY})}{m_K} \cdot 100\%$$

где  $m_K$  – масса карбонизата, кг;  $m_{AY}$  – масса активированного угля после очистки от золы, кг.

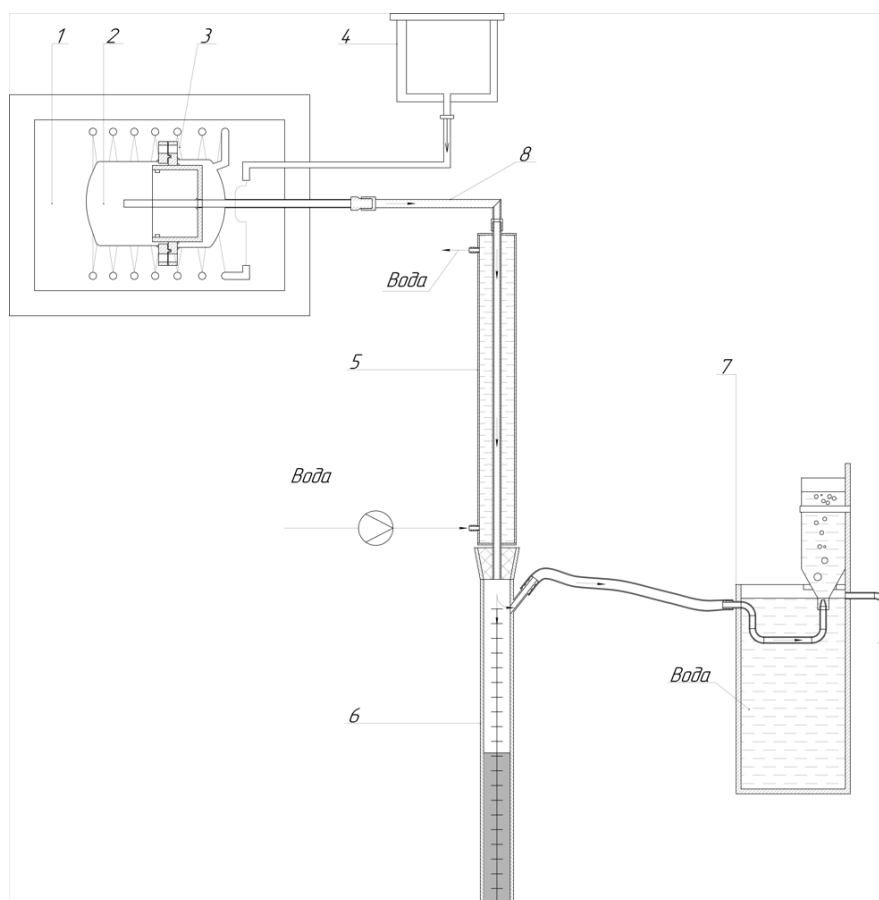


Рис. 2. Схема лабораторной установки для паровой активации угля: 1 – муфельная печь; 2 – камера активации; 3 – спиральный змеевик; 4 – парогенератор; 5 – конденсатор; 6 – сборник конденсата; 7 – газосборник.

Удельный выход активированного угля определяли по формуле:

$$Y_{AY} = \frac{m_{AY}}{m_{ис}} \cdot 100\%,$$

где  $m_{ис}$  – масса исходного сырья, кг.

Адсорбционные характеристики полученных образцов определяли стандартными методами: удельную поверхность — методом БЭТ по адсорбции азота [1], йодную активность — по ГОСТ 6217–74 [2], адсорбцию по толуолу — по ГОСТ 8703–74 [3].

**Результаты и обсуждение.** В ходе проведенных экспериментов установлено, что степень выгорания карбонизата в процессе паровой активации при температуре 850 °С возрастает с увеличением продолжительности обработки (рис. 3). Наиболее интенсивный рост показателя наблюдается в первые 15–20 мин, после чего скорость выгорания снижается. Максимальные значения степени выгорания к 30-й минуте зафиксированы для карбонизата из скорлупы грецкого ореха — 54%, тогда как для лузги подсолнечника и костры льна они составили соответственно 47 и 43%. Это свидетельствует о заметном влиянии природы исходного сырья на реакционную способность карбонизата в условиях паровой активации.

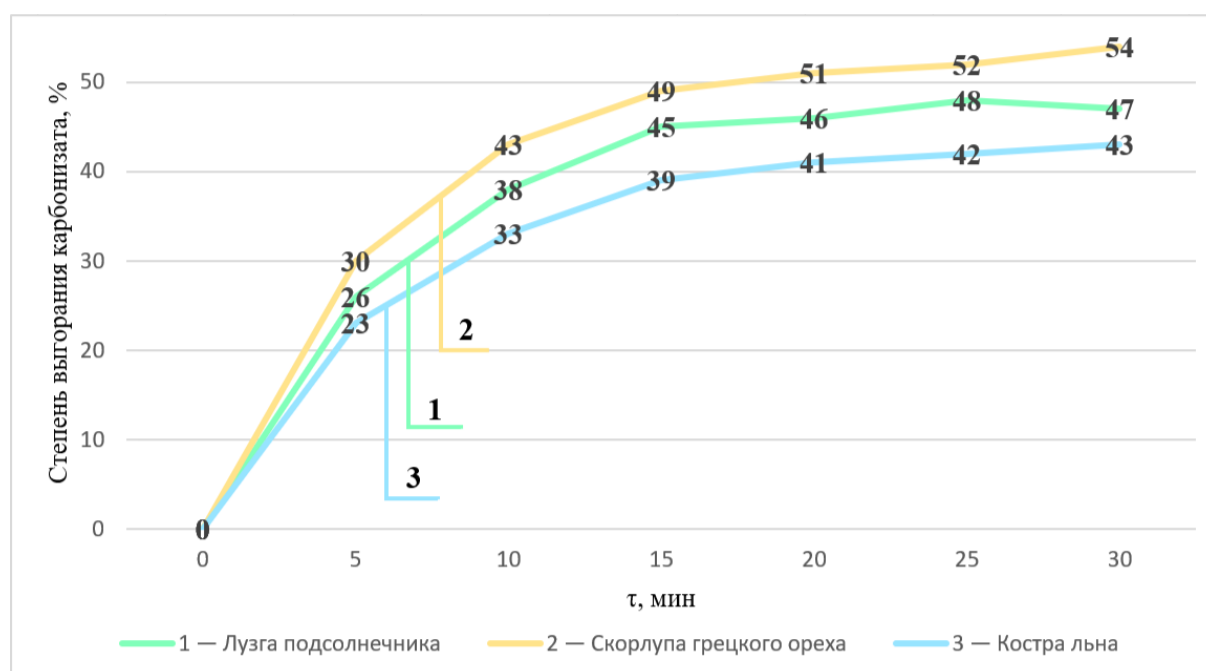


Рис. 3. Изменение степени выгорания карбонизата в процессе паровой активации при температуре 850 °С.

Рост степени выгорания обусловлен протеканием реакции паровой газификации углерода, сопровождающейся удалением части углеродной матрицы и развитием пористой структуры. При увеличении продолжительности процесса возрастает глубина взаимодействия водяного пара с углеродным остатком, однако чрезмерное выгорание может приводить к снижению выхода твердого продукта. Поэтому продолжительность активации должна рассматриваться не только как фактор повышения сорбционных свойств, но и как фактор потерь углеродного материала [7].

Повышение температуры активации до 900 °С сопровождается уменьшением выхода активированного угля (рис. 4), что может быть объяснено интенсификацией реакции паровой газификации и, как следствие, увеличением степени выгорания карбонизата [4]. В исследованном диапазоне температур повышение температуры сверх 850 °С не приводит к улучшению совокупности технологических показателей, так как сопровождается ростом потерь углеродного материала.

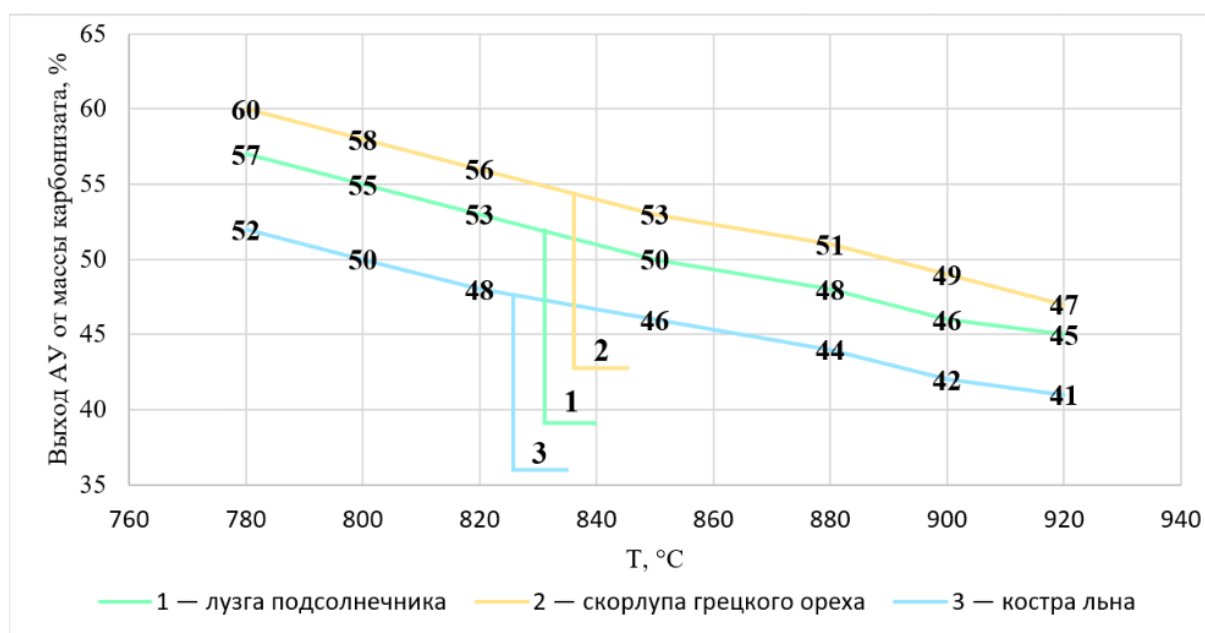


Рис. 4. Влияние температуры активации на выход активированного угля.

По данным табл. 1 наиболее высокие значения адсорбционной активности по йоду наблюдались при температуре 850 °С для всех исследованных видов сырья. Для углей из скорлупы грецкого ореха значение показателя составило 79%, для лузги подсолнечника — 76%, для костры льна — 69%. Полученные данные показывают, что именно при 850 °С в исследованном диапазоне температур достигается наиболее благоприятное сочетание степени активации и сохранности углеродной матрицы. При дальнейшем повышении температуры до 900 °С наблюдается снижение йодной активности, что обусловлено с частичным выгоранием углеродного материала и ухудшением структуры микропор [5].

Таблица 1 – Адсорбционная активность по йоду (% , относительно БАУ-А ГОСТ 6217-74) активированных углей при различных температурах активации

Температура, °С	Адсорбционная активность по йоду, %		
	Костра льна	Лузга подсолнечника	Скорлупа грецкого ореха
800	68	75	65
850	69	76	79
900	66	74	77

Размер частиц карбонизата существенно влияет на адсорбционные свойства активированного угля (табл. 2). При уменьшении размера частиц с 10 до 1 мм йодная активность возрастает; максимальное значение — 92% — получено для фракции 1 мм при активации в течение 30 мин. Это связано с увеличением площади контакта карбонизата с водяным паром и более равномерным протеканием активации по объему частицы. Вместе с тем выбор рациональной дисперсности не может определяться только

максимальным значением йодной активности [6]. Поскольку при выборе режима активации необходимо находить баланс между достижением высокой адсорбционной способности и обеспечением приемлемого выхода готового продукта, для практического применения целесообразно использовать фракцию карбонизата размером около 5 мм.

Таблица 2 – Влияние дисперсности угля и времени активации на адсорбционную активность по йоду (%), относительно БАУ-А ГОСТ 6217-74) при температуре 850 °С

Размер частицы, мм	Йодная активность, % (15 мин)	Йодная активность, % (30 мин)
1	87%	92%
5	84%	87%
10	79%	86%

Удельная поверхность активированных углей, определенная методом БЭТ, находилась в диапазоне 980–1650 м<sup>2</sup>/г в зависимости от вида сырья и температуры активации (табл. 3). Наибольшие значения удельной поверхности получены при 850 °С, причем максимальный показатель зафиксирован для угля из скорлупы грецкого ореха — 1650 м<sup>2</sup>/г.

Таблица 3 – Удельная поверхность активированных углей (м<sup>2</sup>/г)

Температура, °С	Удельная поверхность активированных углей, м <sup>2</sup> /г		
	Костра льна	Лузга подсолнечника	Скорлупа грецкого ореха
800	980	1100	1250
850	1200	1400	1650
900	1150	1350	1550

Адсорбционная активность по толуолу составила 210–300 г/дм<sup>3</sup> (табл. 4), что во всех случаях превышает нормативное значение 145 г/дм<sup>3</sup> [3]. Наиболее высокие значения также наблюдались при температуре активации 850 °С. Максимальная адсорбция толуола характерна для образцов, полученных из скорлупы грецкого ореха. Полученные результаты указывают на формирование пористой структуры, эффективной для поглощения органических паров [9].

Таблица 4 – Адсорбционная активность по толуолу активированных углей

Температура, °С	Адсорбционная активность по толуолу, г/дм <sup>3</sup>		
	Костра льна	Лузга подсолнечника	Скорлупа грецкого ореха
800	210	230	240
850	250	270	300
900	240	260	285

**Заключение.** Оптимальной температурой паровой активации карбонизатов растительного происхождения в заданных условиях является 850 °С. Именно при данном температурном режиме зафиксированы максимальные показатели: йодная активность достигла 69% для костры льна, 76% для лузги подсолнечника и 79% для скорлупы грецкого ореха; удельная поверхность составила 1200, 1400 и 1650 м<sup>2</sup>/г соответственно; адсорбционная активность по толуолу — 250, 270 и 300 г/дм<sup>3</sup>. Рациональной дисперсностью карбонизата для практического режима активации может считаться размер частиц около 5 мм.

Полученные результаты подтверждают возможность использования отходов растительного происхождения в качестве сырья для получения

эффективных углеродных адсорбентов методом пиролиза с последующей паровой активацией.

### Библиографический список

1. Толмачев А.М., Кузнецова Т.А., Фоменков П.Е., Гумеров М.Р. Теория объемного заполнения микропор при температурах выше критических для адсорбтивов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56, № 5. С. 463–466.
2. ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. М., 2003.
3. ГОСТ 8703–74. Уголь активный рекуперационный. Технические условия. М., 1998.
4. Сафин Р.Г., Сотников В.Г. Характеристики гранулированного активированного угля из смеси отходов растительного сырья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2024. Т. 335, № 7. С. 196–205.
5. Gan Y.X. Activated Carbon from Biomass Sustainable Sources // C. 2021. 7(2). 39.
6. Bao H., Islam M.A., Saha B.B. Adsorption of HFO-1234ze(E) onto Steam-Activated Carbon Derived from Sawmill Waste Wood // Technologies. 2024. 12(7). 104.
7. Lee J.-Y., Lee B.-H., Chung D.-C., Kim B.-J. CO<sub>2</sub> Adsorption Behaviors of Biomass-Based Activated Carbons Prepared by a Microwave/Steam Activation Technique for Molecular Sieve // Materials. 2023. 16(16). 5625.
8. Monika I., Umar D.F., Suganal, Wijayanti R. Porous structure improvement of coal activated carbon using steam activation in pilot scale // AIP Conference Proceedings. 2024. 3003(1). 020026.
9. Nandikes G., Nguyen A.H., Siddiqui S.I., Oh S. Superheated steam for regeneration of biomass-derived activated carbon: comparative evaluation of performance, life cycle impacts and net CO<sub>2</sub> offset potential // Bioresource Technology. 2026. 440. 133464.

### References

1. Tolmachev A.M., Kuznetsova T.A., Fomenkov P.E., Gumerov M.R. Teoriya ob"emnogo zapolneniya mikropor pri temperaturakh vyshe kriticheskikh dlya adsorbktivov // Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov. 2020. 56(5). 463–466.
2. GOST 6217-74. Ugol' aktivnyi drevesnyi droblenyi. Tekhnicheskie usloviya. Moscow, 2003.
3. GOST 8703-74. Ugol' aktivnyi rekuperatsionnyi. Tekhnicheskie usloviya. Moscow, 1998.
4. Safin R.G., Sotnikov V.G. Kharakteristiki granulirovannogo aktivirovannogo uglya iz smesi otkhodov rastitel'nogo syr'ya // Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov. 2024. 335(7). 196–205.
5. Gan Y.X. Activated Carbon from Biomass Sustainable Sources. C. 2021. 7(2). 39.
6. Bao H., Islam M.A., Saha B.B. Adsorption of HFO-1234ze(E) onto Steam-Activated Carbon Derived from Sawmill Waste Wood. Technologies. 2024. 12(7). 104.
7. Lee J.-Y., Lee B.-H., Chung D.-C., Kim B.-J. CO<sub>2</sub> Adsorption Behaviors of Biomass-Based Activated Carbons Prepared by a Microwave/Steam Activation Technique for Molecular Sieve. Materials. 2023. 16(16). 5625.
8. Monika I., Umar D.F., Suganal, Wijayanti R. Porous structure improvement of coal activated carbon using steam activation in pilot scale. AIP Conference Proceedings. 2024. 3003(1). 020026.

9. Nandikes G., Nguyen A.H., Siddiqui S.I., Oh S. Superheated steam for regeneration of biomass-derived activated carbon: comparative evaluation of performance, life cycle impacts and net CO<sub>2</sub> offset potential. *Bioresource Technology*. 2026. 440. 133464.