

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ОТХОДОВ ТЕКСТИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ***

**STUDY OF THERMAL DECOMPOSITION KINETICS
OF PLANT ORIGIN WASTE FROM THE TEXTILE INDUSTRY**

Р.Г. САФИН, В.Г. СОТНИКОВ

R.G. SAFIN, V.G. SOTNIKOV

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)

(Kazan National Research Technological University)

E-mail: vcvvc12345678@gmail.com

Проведено исследование термического разложения биомассы отходов текстильного происхождения методом медленного кондуктивного пиролиза с целью максимизации выхода твердого углеродистого остатка. Описаны основные отходы текстильной промышленности и их структурный состав. На экспериментальной установке проведены исследования влияния температурных режимов пиролиза на удельный выход угольного остатка из растительных отходов текстильной промышленности. Показано, что наилучшими физико-механическими характеристиками обладают отходы от производства льняных тканей в температурном диапазоне 500-600 °С. Исследована кинетика разложения отходов текстильной промышленности. Показано, что отходы с высоким содержанием целлюлозы имеют большую скорость разложения и меньший удельный выход твердых продуктов. Высокое содержание сопутствующих компонентов в структурном составе биомассы приводит к повышенным значениям зольности в угольном остатке. Установлено, что исследуемые отходы имеют различные характеристики теплоемкости слоя сырья при кондуктивном подводе тепла, несмотря на единообразность частиц и химического состава. Исследованы адсорбционные возможности полученных карбонизатов. Показано, что для отходов костры и соломы льна наиболее предпочтительна термическая переработка и последующая обработка паром для получения высококачественных сорбентов.

A study of biomass thermal decomposition of textile origin wastes was made, by the method of slow conductive pyrolysis in order to maximize the yield of solid carbonaceous residue. Descriptions of the main wastes of the textile industry, their structural composition were given. On the experimental setup studies of temperature regimes effect of pyrolysis on the specific yield of coal residue for plant waste from the textile industry were carried out. It has been shown that waste from the production of linen fabrics in the temperature range of 500-600 C has the best physical and mechanical characteristics. The kinetics of decomposition of textile industry waste has been studied. It is shown that wastes with a high content of cel-

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-26-00036. <https://rscf.ru/project/23-26-00036/>

lulose have a higher decomposition rate, as well as a lower specific yield of solid products, a high content of related components in the structural composition of the biomass leads to high ash content in the coal residue. The characteristics of the heat capacity of the layer of raw materials with conductive heat supply are investigated. It has been established that the studied wastes have different characteristics of the heat capacity of the layer despite the uniformity of particles and chemical composition. The adsorption possibilities of the obtained carbonizates were studied under the studied temperature regimes. It is shown that fire waste and flax straw are most preferable for thermal processing and subsequent steam treatment to obtain high-quality sorbents.

Ключевые слова: отходы текстильной промышленности, медленный кондуктивный пиролиз, адсорбент, растительные отходы, ресурсосбережение, энергосбережение.

Keywords: textile industry waste, slow conductive pyrolysis, adsorbent, vegetable waste, resource saving, energy saving.

Введение

Биомасса растительного происхождения, полученная при производстве текстиля, доступна в каждой стране, и ее эффективное применение в качестве топлива и новых материалов имеет важное социально-экономическое значение. В России столь ценный возобновляемый ресурс не используется в должной степени и отходы продолжают складировать на мусорных полигонах и предприятиях. Учитывая огромный масштаб проблемы с отходами в РФ, считаем, что наиболее целесообразной с экономической точки зрения является их термическая переработка по методу медленного кондуктивного пиролиза с получением в качестве основного продукта углеродистого остатка, который при дальнейшей переработке можно улучшить до активированного угля. Рынок активированного угля более чем наполовину зависит от импорта, при этом спрос на адсорбенты год от года будет расти [1...4].

Термическая переработка растительной биомассы нейтральна в отношении выбросов диоксида углерода в атмосферу, а благодаря довольно низким температурам конверсии энергия процесса может генерироваться из внутренних источников энергии, образуемых при разложении растительного сырья [5...16].

Важным направлением в области исследования процесса пиролиза биомассы

является изучение кинетики химических реакций, определяющей протекание данного процесса. Установлено, что процесс медленного кондуктивного пиролиза зависит от температуры, давления, типа и размеров объектов пиролиза, их влажности, скорости нагрева [5]. При разработке новых энергосберегающих аппаратов термической переработки отходов текстиля требуются дополнительные исследования кинетики данных видов отходов. В связи с этим возникает задача исследования кинетики термического разложения для отходов хлопчатника и льна. В данной работе рассмотрена термическая переработка основных отходов текстильной промышленности: хлопка-сырца, хлопковых стеблей, створок, коробочек, хлопковых волокон, льняных волокон, костры, соломы. Кинетика пиролиза отходов текстильной промышленности опирается на их общий химический состав, включающий в себя лигниноцеллюлозный комплекс (более 90% удельного веса) и различные примеси, влияющие на кинетику процесса.

Методы и материалы

В данной работе рассматривается процесс кондуктивного медленного пиролиза растительного сырья, полученного из отходов хлопка и льна. Передача тепла осуществляется равномерно от стенок камеры к слою сырья [7]. Под биомассой растительного сырья следует понимать смесь

компонентов целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, удельная масса которых известна. В табл. 1 приведены данные по компо-

нентному содержанию целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина в растительном сырье.

Т а б л и ц а 1

Растительное сырье	Лигниноуглеводный комплекс, %			Сопутствующие вещества (жиры, воски, минеральные вещества), %
	целлюлоза	гемицеллюлоза	лигнин	
Солома льна	70	16	4	10
Костра льна	52	10	30	8
Льняное волокно	85	7	2	6
Хлопок-сырец	94	-	2	4
Хлопковые створки, коробочки	36	4	35	25
Хлопковое волокно	93	-	-	7

Для исследования кинетики процесса термического разложения на экспериментальной установке, представленной на

рис. 1 [8], были проведены серии экспериментов по медленному кондуктивному пиролизу отходов, приведенных в табл. 1.

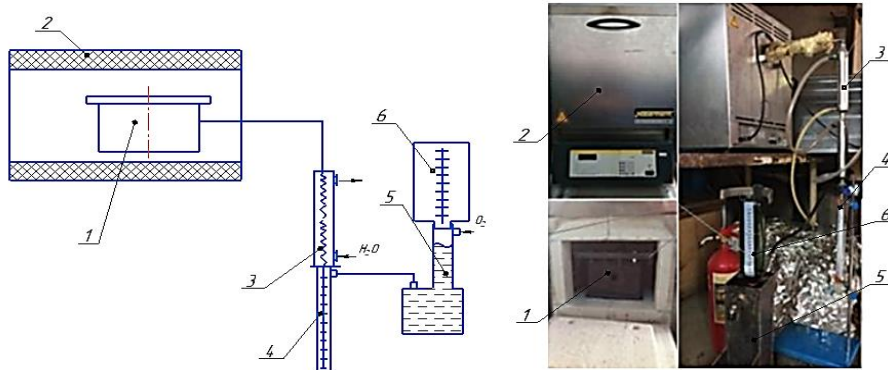


Рис. 1

Методика проведения эксперимента следующая: отходы высушиваются до постоянного веса, взвешиваются, затем загружаются в пиролизную камеру 1. В муфельной печи 2 пиролизная камера подвергается прогреву. Пиролизные газы проходят через сепаратор 3, конденсируются и собираются в сборнике дистиллята 4. Несконденсированный газ через гидрозатвор 5 попадает в сборник газов 6.

В первой серии экспериментов исследовались температурные режимы термической переработки. Исходная масса растительного сырья определялась на электронных весах. Бралась масса 100 г, и проводился пиролиз при температуре: 400, 500, 600 °С и скорости прогрева 10 °С/мин. Оставшийся после пиролиза твердый остаток вынимался из камеры и взвешивался на электронных весах. Затем карбонизаты

исследовались на содержание золы методом полного сжигания в муфельной печи при температуре 650 °С, а также анализировались физико-механические характеристики.

Во второй серии экспериментов отходы высушивались до постоянного веса в сушильной камере. Пиролиз проводился с массой растительного сырья 100 г для временных промежутков в 20, 30, 40, 50, 60, 70 минут. Затем оставшийся твердый остаток вынимался из камеры и взвешивался на электронных весах. По разнице масс определялась степень пиролиза сырья:

$$\alpha = \frac{m_k - m_0}{(m_0 - m_0(m_k/m_0)_{\min})}. \quad (1)$$

Третья серия экспериментов проводилась для исследования влияния высоты слоя и насыпной плотности сырья на дли-

тельность термического разложения. В цилиндрическую камеру экспериментальной установки засыпалось сухое сырье до определенной высоты слоя, которая составляла 20, 40, 80 мм для каждого вида сырья. Слой сырья уплотнялся в камере под прессом при избыточном давлении 0,1 мПа до достижения необходимой высоты.

Результаты исследования

Результаты первой серии экспериментов приведены в табл. 2. Для сравнительного анализа проведены эксперименты по термической переработке чистых веществ целлюлозы и лигнина.

Т а б л и ц а 2

Тип отходов	Температура процесса разложения, °С	Продолжительность термического разложения, мин	Удельный выход твердого остатка, %	Зольный остаток, %	Плотность твердого остатка, кг/м ³	Содержание углерода, %
Солома льна	400	98	32,7	4,20	121	72
	500	61	27,3	4,34	121	77
	600	54	26,8	4,42	121	79
Костра льна	400	92	34,6	4,39	143	72
	500	63	30,1	4,42	142	79
	600	57	28,3	4,47	142	79
Льняное волокно	400	106	24,9	3,20	126	75
	500	54	22,7	3,35	126	77
	600	45	22,5	3,37	126	77
Хлопок-сырец	400	78	22,7	3,21	134	77
	500	57	20,9	3,30	134	77
	600	42	18,6	3,32	134	77
Хлопковые створки, коробочки	400	87	40,1	5,20	162	56
	500	76	30,9	5,55	158	67.
	600	66	30,7	5,69	158	76
Хлопковое волокно	400	77	22,7	3,25	124	81
	500	57	20,9	3,33	124	81
	600	42	18,6	3,36	124	81
Целлюлоза	400	69	21,3	2,81	124	78
	500	55	19,1	2,86	124	78
	600	35	18,7	2,88	124	78
Лигнин	400	101	12,1	12	173	62
	500	87	6	8	169	86
	600	73	0	0	-	0

Для исследования кинетики процесса пиролиза переработаны целлюлоза древесины и отходы процесса гидролиза древесины – лигнинная смола. Выявлено, что температура разложения чистой целлюлозы ниже, чем у смолы лигнина. Продукты карбонизации целлюлозы имеют низкие значения зольности. Лигнин в чистом виде при термической переработке с температурой 600 °С полностью газифицируется.

Хлопок-сырец и хлопковое волокно, наиболее близкие по составу к чистой целлюлозе, имеют соответственно схожие выходные данные. Большая удельная доля лигнина в составе сырья ведет к большему

удельному выходу угольного остатка. Хлопковые створки и коробочки, содержащие целлюлозу и лигнин практически в равных долях, при термохимической конверсии имеют самый высокий удельный выход твердых продуктов. Исходя из представленных в табл. 2 данных можно сделать вывод, что термическая переработка наиболее целесообразна для льняной костры и соломы. При сопоставимых значениях плотности и зольности удельный выход твердого остатка выше на треть по сравнению с хлопковым волокном, хлопком-сырцом и льняным волокном. Хлопковые створки, коробочки ввиду высоких

значений зольности нецелесообразно использовать в качестве углеродных адсорбентов.

Установлено, что режимы полного термического разложения для целлюлозы приходится на 400-450 °С, лигнин разлагается при более высоких температурах, при этом полное разложение лигнина длится дольше. Термическая деструкция хлопковых и льняных отходов протекает при температуре, близкой к температуре деструкции чистой целлюлозы, – 500-600 °С. При снижении параметров прогрева сырья наблюдаются существенные различия по продолжительности термического разложения. С увеличением содержания посторонних примесей также возрастает продолжительность процесса термического разложения сырья.

Результаты второй серии экспериментов приведены на рис. 2 (кинетическая кривая изменения степени пиролиза отходов текстильной промышленности (1 – солома льна, 2 – костра льна, 3 – льняное волокно, 4 – хлопок-сырец, 5 – хлопковые створки, 6 – хлопковое волокно)).

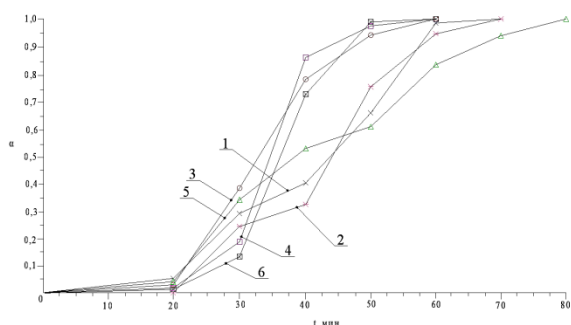


Рис. 2

На временном промежутке 0-20 мин степень пиролиза минимальна, это объясняется удалением связанной влаги. На временном промежутке 20-40 мин разложение каждого вида исследуемого растительного сырья протекает по-разному. Исследуемые растительные отходы, за исключением хлопковых коробочек и створок, имеют схожий химический состав с преобладанием компонента целлюлозы, но кинетика разложения сырья сильно различается: так, на 40 минуте степень пироли-

зации хлопка-сырца 0,87, а у хлопкового волокна 0,7. Это может свидетельствовать о том, что на скорость конверсии сильно влияют сопутствующие вещества и различное строение клеточной стенки. Несмотря на существенные различия в определенных временных промежутках процесса термического разложения, итоговая продолжительность разложения близких по составу хлопка-сырца, волокна хлопка и льна схожа. Так, на 50 минуте данные виды сырья пиролизированы более чем на 90%.

Костра и солома льна имеют в своем составе лигнин и, как видно из рис. 2, разлагаются дольше трех описанных выше отходов. Хлопковые коробочки и створки разлагаются дольше остальных видов отходов, так как имеют высокое содержание лигнина и посторонних веществ.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что на процесс термического разложения серьезное влияние оказывают строение клеточной стенки перерабатываемого сырья и наличие минеральных веществ.

Результаты третьей серии экспериментов представлены на рис. 3.

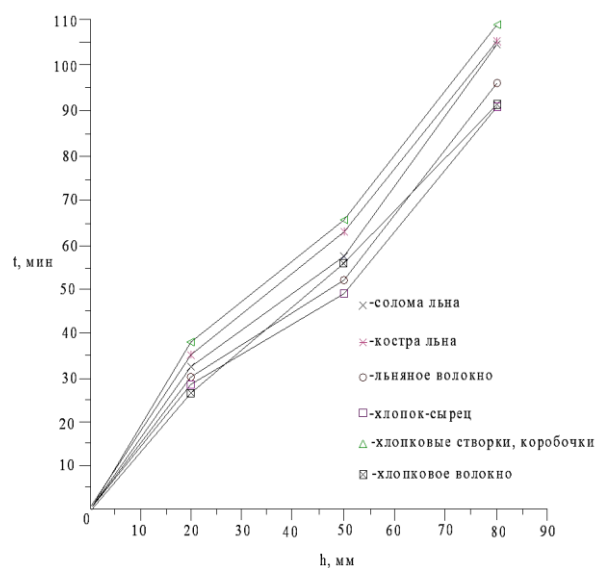


Рис. 3

Результаты третьей серии экспериментов коррелируются с данными, приведенными на рис. 2, однако льняное волокно перерабатывается несколько дольше, так как оно имеет более низкое значение теплопроводности, и при проектировании ап-

паратурного оформления необходимо это учитывать.

Образцы карбонизатов из отходов текстильной промышленности, полученные в

первой серии экспериментов, исследовались на адсорбционные способности, результаты представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Тип отходов	T, °C	Адсорбционная активность по йоду, %	Объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г
Солома льна	400	23	0,6	150
	500	38	0,8	354
	600	39	0,8	348
Костра льна	400	26	0,6	189
	500	36	0,8	343
	600	38	0,8	316
Льняное волокно	400	22	0,8	285
	500	29	0,9	399
	600	27	0,9	428
Хлопок-сырец	400	22	1,1	328
	500	24	1.0	388
	600	27	1.0	378
Хлопковые створки, коробочки	400	26	0.2	122
	500	37	1.1	229
	600	36	1.3	418
Хлопковое волокно	400	22	1,0	349
	500	23	1.0	386
	600	25	0.9	372

Как видно из табл. 3, образцы карбонизатов из хлопка-сырца, хлопкового и льняного волокна имеют высокую удельную поверхность при довольно низкой адсорбционной активности по йоду в сравнении с остальными образцами карбонизатов. Четко прослеживается зависимость длительности процесса переработки от содержания в составе сырья лигнина, т. е. чем его больше, тем больше времени требуется на переработку. При этом высокотемпературные режимы медленного пиролиза позволяют существенно сократить время переработки. Отходы с преобладанием целлюлозы, такие, как хлопок-сырец, лучше перерабатываются при температуре 400-500 °C.

Представленные образцы можно использовать в качестве адсорбентов жидкостей и газов. Наилучшими характеристиками обладают сорбенты из костры и соломы льна, полученные при температурном диапазоне 500-600 °C.

В Ы В О Д Ы

Полученные результаты свидетельствуют о различии в режимах термической

переработки различных отходов текстильной промышленности. Сорбенты из этих отходов имеют хорошие адсорбционные характеристики, что открывает возможности их применения для очистки газов и жидкостей от вредных примесей. Однако термическая переработка в адсорбенты отходов хлопка может оказаться экономически невыгодна ввиду низких показателей удельного выхода адсорбентов.

Кинетика термического разложения исследуемых видов текстильного растительного сырья имеет различный характер, зависящий от удельного содержания компонентов: целлюлозы, лигнина и посторонних веществ. Показано, что исследуемое сырье имеет довольно низкую теплопроводность, при проектировании оборудования пиролиза необходимо учитывать этот фактор.

Рациональные температурные режимы, позволяющие получить адсорбенты с хорошими адсорбционными свойствами, различны и зависят от химического состава, строения клеточной стенки перерабатываемых текстильных отходов и наличия посторонних примесей.

1. Герасимович Е.М. Композиционные материалы на основе отходов – материалы будущего // Высшая школа. 2016. №4. Т 1. С. 101...103.
2. Kaldygozov A., Kaldygozov E., Idrisov M., Sarsenbaeva A. Ways of improving operational and environmental properties of motor fuels from petroleum raw materials of Kazakhstan // Industrial Technology and Engineering. 2017. №03 (24). P. 18...24.
3. Демесинова А.А., Айдарова А.Б., Молдогазиева Г.М., Досмуратова Э.Е. Энергия из отходов текстильного производства // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2019. № 1 (379). С. 71...75.
4. Пукашева Г.Н., Коробкова А.Ю. Анализ возможностей получения угольных адсорбентов из отходов синтетических тканей. Особенности химии поверхности угольных адсорбентов // Проблемы и решения теоретических и прикладных задач сервисных технологий. М.: МГУС, 2006. С. 92...98.
5. Safin R.G., Ziatdinov R.R., Sotnikov V.G. et al. Optimizing the Structure of a Production System for Activated Carbon // Russ. Engin. Res., 2022, 42, pp. 867–870.
6. Юрьев Ю.Л., Орлов В.П., Панюта С.А., Штеба Т.В. Проблемы аппаратного оформления процессов переработки измельченной древесины в активные угли // Лесной журнал. 2000. №5-6. С. 52...57.
7. Сафин Р.Г., Сотников В.Г. Пирогенетическая переработка растительных отходов в активированный уголь. Казань: Изд-во КНИТУ, 2022. 108 с.
8. Сафин Р.Г., Сотников В.Г., Грунин Л.Ю. и др. Контроль качества активированного угля методом ядерного магнитного резонанса // Изв. вузов. Лесной журнал. 2022. № 5(389). С. 173...185.
9. Afzal M.Z., Sun X.-F., Liu J., Song C., Wang S.-G., Javed A. Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/ biochar hydrogel beads // Science of the Total Environment, 2018, vol. 639, pp. 560-569.
10. Fonseca F.G., Soares Dias A.P. Almond shells: Catalytic fixed-bed pyrolysis and volatilization kinetics // Renewable Energy, 2021, vol. 180, pp. 1380-1390.
11. Teixeira W.G., Lehmann J., Steiner C., Prins A.W. (Eds.). Terra preta Nova – where to from here? In: Woods // Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision. Springer, Berlin, pp. 473–486.
12. Fonseca F.G., Soares Dias A.P. Almond shells: Catalytic fixed-bed pyrolysis and volatilization kinetics // Renewable Energy, 2021, vol. 180, pp. 1380-1390.
13. Afzal M.Z., Sun X.-F., Liu J., Song C., Wang S.-G., Javed A. Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan biochar hydrogel beads // Science of the Total Environment, 2018, vol. 639, pp. 560-569.
14. Popov V.V., Kirilenko D.A., Orlova T.S. et al. Structural characterization and magnetic behavior of nickel nanoparticles encapsulated in monolithic wood-

derived porous carbon // Journal of Materials Science, 2021.

15. Кочева Л.С., Карманов А.П., Канарский А.В. и др. Диатомиты и лигнины как адсорбенты микотоксинов // Химия растительного сырья. 2022. № 2. С. 73...84.

16. Belyy V., Kuzivanov I., Istomina E. et al. Water stable colloidal lignin-PVP particles prepared by electrospray // International Journal of Biological Macromolecules. 2021. vol. 190, pp. 533-542.

REFERENCES

1. Gerasimovich E.M. Composite materials based on waste – materials of the future // Higher school. 2016. No. 4. Volume 1. S.101-103.
2. Kaldygozov A., Kaldygozov E., Idrisov M., Sarsenbaeva A. Ways of improving operational and environmental properties of motor fuels from petroleum raw materials of Kazakhstan // Industrial Technology and Engineering. 2017. No. 03 (24). P. 18...24.
3. Demesinova A.A., Aidarova A.B., Moldogazieva G.M., Dosmuratova E.E. Energy from waste products of textile production // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2019. No. 1 (379). pp. 71-75.
4. Pukasheva G.N., Korobkova A.Yu. Analysis of the possibilities of obtaining coal adsorbents from synthetic fabric waste. Peculiarities of surface chemistry of coal adsorbents // Problems and solutions of theoretical and applied problems of service technologies. M.: MGUS, 2006. S. 92-98.
5. Safin R.G., Ziatdinov R.R., Sotnikov V.G. et al. Optimizing the Structure of a Production System for Activated Carbon // Russ. Engine. Res., 2022, 42, pp. 867–870.
6. Yuryev Yu.L., Orlov V.P., Panyuta S.A., Shteba T.V. Problems of hardware design of the processes of processing shredded wood into active coals // Forest Journal. 2000. No. 5-6. pp. 52-57.
7. Safin R.G., Sotnikov V.G. Pyrogenetic processing of plant waste into activated carbon: monograph. Kazan: Publishing House of KNRTU, 2022. 108 p.
8. Safin R.G., Sotnikov V.G., Grunin L.Yu. [and etc.]. Quality control of activated carbon by the method of nuclear magnetic resonance // Izvestia of higher educational institutions. Forest magazine. 2022. No. 5 (389). S. 173-185.
9. Afzal M.Z., Sun X.-F., Liu J., Song C., Wang S.-G., Javed A. Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/ biochar hydrogel beads // Science of the Total Environment, 2018, vol. 639, pp. 560-569.
10. Fonseca F.G., Soares Dias A.P. Almond shells: Catalytic fixed-bed pyrolysis and volatilization kinetics // Renewable Energy, 2021, vol. 180, pp. 1380-1390.
11. Teixeira, W.G., Lehmann, J., Steiner, C., Prins, A.W. (Eds.). Terra preta Nova – where to from here? In: Woods // Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision. Springer, Berlin, pp. 473–486.

12. *Fonseca F.G., Soares Dias A.P.* Almond shells: Catalytic fixed-bed pyrolysis and volatilization kinetics // *Renewable Energy*, 2021, vol. 180, pp. 1380-1390.

13. *Afzal M.Z., Sun X.-F., Liu J., Song C., Wang S.-G., Javed A.* Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan biochar hydrogel beads // *Science of the Total Environment*, 2018, vol. 639, pp. 560-569.

14. *Popov V.V., Kirilenko D.A., Orlova T.S. [et al.]* Structural characterization and magnetic behavior of nickel nanoparticles encapsulated in monolithic wood-derived porous carbon // *Journal of Materials Science*, 2021.

15. *Kocheva L.S., Karmanov A.P., Kanarsky A.V. [et al.]* Diatomites and lignins as mycotoxin adsorbents // *Chemistry of vegetable raw materials*. 2022. No. 2. pp. 73-84.

16. *Belyy V., Kuzivanov I., Istomina E. [et al.]* Water stable colloidal lignin-PVP particles prepared by electrospray // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. vol. 190. pp. 533-542.

Рекомендована кафедрой переработки древесных материалов Казанского национального исследовательского технологического университета. Поступила 13.04.23.
