

ГИДРОДИНАМИКА, ТЕПЛО- И МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ЭНЕРГЕТИКА

УДК 662.754

М. Ф. Гильфанов, С. А. Забелкин, А. Н. Грачев,
В. Н. Башкиров

К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ БРИКЕТИРОВАНИЯ

Ключевые слова: отходы растительного сырья, древесный уголь, жидкие продукты пиролиза древесины, брикетирование, углеродные материалы, связующее.

В статье рассмотрен вопрос использования жидких продуктов пиролиза древесины в качестве связующего для брикетирования. Экспериментальные исследования показали, что жидкие продукты пиролиза позволяют улучшить свойства брикетов углеродного материала.

Keywords: waste plant raw material, charcoal, liquid pyrolysis products of wood, briquetting, carbon materials, the binder.

The article reviewed the use of liquid products of pyrolysis of wood as a binder for briquetting. Experimental studies have shown that the liquid products of pyrolysis can enhance the properties of the carbon material briquettes.

В настоящее время основные продукты органического синтеза производят преимущественно из ископаемых ресурсов. Однако возрастающие потребности общества приводят к быстрому истощению невозобновляемых ископаемых ресурсов, что отражается на их стоимости [1].

С другой стороны, растительное сырье также может служить источником получения уникальных по своим свойствам веществ, которые либо нельзя, либо неэкономично получать из ископаемого сырья. К достоинствам растительного сырья, особенно отходов, относят их доступность, относительную дешевизну, низкое содержание золы, серы, отсутствие хлора и других вредных примесей.

Одним из перспективных направлений использования отходов растительного сырья является его термохимическое преобразование для получения продуктов с высоким содержанием углерода [2].

Главным направлением использования углеродных материалов является металлургическая промышленность, где их используют в качестве топлива и восстановителя [1].

Основными требованиями к качеству углеродных материалов являются содержание нелетучего углерода, золы, летучих веществ, влаги и серы, химический состав золы, удельное электрическое сопротивление, пористость, физико-химические свойства (гранулометрический состав, прочностные характеристики), восстановительная способность по отношению к оксидам определенного элемента [3]. Основные технологические требования к углеродным материалам для различных производств представлены в таблице 1 [3, 4].

Исходя из технологических требований, можно сделать вывод, что в большинстве случаев требуется сравнительно прочный углеродный

материал с высоким содержанием нелетучего углерода и низкой зольностью, особенно в отношении соединений фосфора и серы.

Уголь из растительного сырья с данными показателями качества можно получить лишь при термической переработке стволовой древесины березы [5], что приводит к удорожанию стоимости углеродного материала и сужает ресурсную базу. Переработка отходов растительного сырья термическим методом в большинстве случаев не позволяет получать качественного углеродного материала с требуемыми характеристиками. Повысить качество углеродного материала из отходов растительного сырья можно путем его брикетирования с применением органического связующего с высоким коксовым числом [4]. Введение органического связующего в брикетную шихту с последующим коксованием может потенциально увеличить содержание углерода и снизить зольность.

Таблица 1 - Основные требования к углеродным материалам для различных производств

Показатели Отрасли	Нелетучий углерод, не менее %	Летучие, не более %	Зольность, не более %
Электрометаллургия	85,2	11,8	0,7
Производство кристаллического кремния	96,9	2,22	0,88
Производство сероуглерода	78	20	3
Выплавка чугуна	70	30	2

Проблемам производства брикетов из древесного угля и древесноугольной мелочи было посвящено много исследовательских работ [4, 6-14].

В качестве связующего для брикетирования древесного угля предлагались различные минеральные и органические связующие. Тип связующего может оказывать значительное влияние на свойства получаемого углеродного материала [7].

А. А. Ливеровский и Г.П. Кривохатский [8] перерабатывали древесноугольную мелочь и древесные газогенераторную и пиролизную отстойную смолы с целью получения топливных брикетов и смоляных масел. Они определили оптимальную композицию, степень измельчения, давление прессования и конечную температуру прокаливания.

А.И. Деревягин [9] в качестве связующего применял отстойную смолу, пеки и масла от разгонки смолы и доказал, что цементирующим компонентом древесных смол являются пекообразующие вещества.

Другие исследователи [9] одновременно измельчали и перемешивали древесный уголь вместе с пеком и сделали вывод, что способ брикетирования древесноугольной мелочи с пеком, предусматривающий предварительную разгонку смолы, более перспективен, чем метод брикетирования со смолой с отгонкой масел в процессе прокаливания брикетов, поскольку отгонка гораздо менее эффективна, чем непрерывная разгонка смолы во взвешенном состоянии.

В результате работ, проведенных в ЦНИЛХИ, была разработана технологическая схема производства древесно-угольных брикетов, состоящая из следующих стадий: измельчение древесного угля, смешивание угля с древесной смолой, выдерживание полученной массы для «созревания», брикетирование в шнек-прессе, сушка и прокаливание брикетов [7].

Е.П. Кулагин [10-12] исследовал использование в качестве связующего для получения древесно-угольных брикетов, как сырья для производства сероуглерода и кремния, лигносульфонаты, нефтебитум, древесную и каменноугольную смолы.

В СПбГЛТА были проведены эксперименты по брикетированию древесного угля с использованием собственной пиролизной смолы в лабораторных условиях [13].

Предлагалась также технология производства технологических древесно-угольных брикетов с использованием в качестве связующего капельной фазы парогазовой смеси пиролиза древесины [14].

Интересной является идея использования жидких продуктов пиролиза древесины в качестве связующего, улучшающего свойства углеродного материала, полученного из низкотоварного сырья и отходов. Жидкие продукты пиролиза получают из древесины в количестве 30-70% от сухой массы исходного сырья и содержат в себе олигомеры лигнина, ароматические углеводороды в сочетании с альдегидами, ангидросахара, углеводы и множество других соединений, которые могут быть использованы в качестве органического вяжущего [15-17].

Данный технологический подход состоит в получении шихты из угля и пиролизной жидкости, формование полученной шихты в брикеты с последующим прокаливанием брикета.

С целью оценки потенциала улучшения свойств углеродного материала за счет использования в качестве связующего пиролизной жидкости были проведены экспериментальные исследования.

Исследование осуществлялось с применением древесины березы, осины и сосны, как наиболее распространенных пород, произрастающих в Европейской части РФ.

Предварительно подготовленные образцы размером 20x20x200 мм и влажностью 7-9% подвергались термическому разложению при 500°C. Пиролизную жидкость конденсировали из парогазовой смеси через охлаждаемый водопроводной водой холодильник.

Полученные пиролизная жидкость и древесный уголь смешивались в ступке до получения однородной пастообразной шихты. Затем полученную шихту подвергали прокаливанию: нагреву в лабораторной реторте до температуры 500 °C со скоростью 10 °C/мин.

Таблица 2 – Результаты экспериментальных исследований по использованию жидких продуктов пиролиза древесины в качестве связующего для брикетирования

Порода древесины	Береза	Осина	Сосна
Показатель			
Выход угля из исходного сырья, %	28,3	21,7	24,6
Содержание углерода, %	67,2	78,5	66,7
Зольность, %	2,9	4,1	1
Соотношение в шихте (уголь:пиролизная жидкость)	1:1,79	1:2,24	1:2,22
Массовый выход прокаленной шихты от исходного сырья, %	34	26	32
Содержание углерода в прокаленной шихте, %	75,8	86	78,7
Зольность прокаленной шихты, %	1,2	3,4	0,9
Относительное увеличение содержания углерода, %	11	9	15
Относительное снижение зольности, %	59	17	10

Затем определялись основные свойства древесного угля и прокаленной шихты в соответствии со стандартными методиками ГОСТ

7657-84. Результаты исследования представлены в таблице 2.

Применение пиролизной жидкости из древесины березы, осины и сосны в качестве связующего в данных соотношениях позволяет увеличить содержание нелетучего углерода в углеродном материале на 11%, 9%, 15 % и уменьшить содержание золы на 59%, 17%, 10% соответственно.

При этом абсолютную величину выхода нелетучего углерода из сырья можно оценить произведением выхода угля на содержание нелетучего углерода. В данном случае использование пиролизной жидкости в качестве связующего материала позволяет не только улучшить свойства углеродного материала, но и улучшить эффективность использования сырья с повышением выхода по фиксированному углероду на 35,4%, 31,1%, 53% для древесины березы, осины и липы соответственно.

Таким образом, применение жидких продуктов пиролиза древесины в качестве связующего для брикетирования, позволяет обеспечить улучшение свойств, повысить содержание углерода и понизить зольность, углеродных материалов при пиролизе низкотемпературного сырья и отходов.

Литература

1. С.Н. Васильев, И.А. Гамова, А.В. де Векки и др., *Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.2.* АНО НПО "Профессионал", СПб, 2005, 1142 с.
2. М.Ф. Гильфанов, В.Н. Башкиров, Г.М. Файзрахманова и др., *Вестник Казанского технологического университета.* 15, 18, 66-68 (2012).
3. Ю. Л. Юрьев, А.В. Солдатов, *Лесной журнал.* 3, 113-118 (2005).
4. В.В. Литвинов, В.И. Ширшиков, В.Н. Пиялкин, *Лесной журнал.* 6, 101-108 (2012).
5. ГОСТ 24260-80. *Сырье древесное для пиролиза и углежжения. Технические условия.* ИПК Издательство стандартов. Москва, 1994. 11с.
6. Ю.Л. Юрьев, *Гидролизная и лесохимическая промышленность.* 4, 11-12 (1985).
7. Л.И. Цейтлин, *Древесноугольные брикеты.* Гослесбумиздат, М.- Л., 1960, 60с
8. А.А. Ливеровский, Г.П. Кривохвватский, *Лесохимическая промышленность.* 4, 26-31 (1939).
9. И.П. Уваров, Л.В. Гордон, В.Н. Гусаков, *Гидролизная и лесохимическая промышленность,* 4, 10-11 (1957).
10. С.Н. Юмшанов, Е.П. Кулагин, Е.А. Лебедев и др. *Химическая переработка древесины.* 4, 11-13 (1969).
11. Е.П. Кулагин, Е.С. Рассадина, *Гидролизная и лесохимическая промышленность.* 1, 11-12 (1972).
12. Е.П. Кулагин, *Гидролизная и лесохимическая промышленность.* 7, 24-25 (1975).
13. Ю.Н. Пильщиков, *Современные проблемы и перспективы рационального лесопользования в условиях рынка.* Изд-во Политехн. ун-та, СПб, 2008, 164-168.
14. О.С. Пономарев, И.К. Гиндулин, Ю.Л. Юрьев, *Лесной журнал.* 1, 107-111 (2013).
15. А.Н. Грачев, Р.Г. Сафин, М.А. Таймаров, и др. *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики.* 11-12, 80-83 (2009).
16. С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров и др. *Вестник Казанского технологического университета.* 8, 440-444 (2010).
17. Г.М. Файзрахманова, С.А. Забелкин, А.Н. Грачев и др. *Вестник Казанского технологического университета.* 16, 8, 312-314 (2013).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по соглашению 14.B37.21.0299.

© М. Ф. Гильфанов - асп. каф. химической технологии древесины КНИТУ, zaex@mail.ru; С. А. Забелкин - к.т.н., доцент той же кафедры, szabelkin@gmail.com; А. Н. Грачев - д.т.н., профессор той же кафедры, energolesprom@gmail.com; В. Н. Башкиров - д.т.н., профессор той же кафедры, vlad_bashkirov@mail.ru.