

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 стволочной 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 смешивалась 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	Показатель	Береза	Осина	Сосна
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 низкотоварного сырья и отходов.