



## ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 630\*283:630\*866

**Ю.Я. Симкин, И.Н. Беседина**

Симкин Юрий Яковлевич родился в 1951 г., окончил в 1973 г. Сибирский технологический институт, кандидат наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности. Имеет около 70 печатных работ в области термической переработки древесины, технологии сорбентов.



Беседина Ирина Никитична родилась в 1950 г., окончила в 1974 г. Сибирский технологический институт, кандидат наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности. Имеет более 20 печатных работ в области термической переработки древесины, получения углеродных сорбентов.



### **УГОЛЬ-СЫРЕЦ И СОРБЕНТЫ ИЗ БРИКЕТИРОВАННЫХ ОТХОДОВ ОКОРКИ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ**

Получены прочные угли и сорбенты из брикетированных отходов окорки, по адсорбционным свойствам не уступающие активным углям из древесины.

*Ключевые слова:* отходы окорки, лиственница сибирская, брикетирование, пиролиз, активные угли, углеродные материалы, сорбенты.

В последние годы в России, США, Германии, Финляндии, Японии и других странах ведется интенсивный поиск технических решений использования коры как сырья для химической и фармацевтической промышленности. В России промышленные отходы окорки отправляют на свалку или в лучшем случае сжигают. Особенно большие массы коры скапливаются при окорке древесины на целлюлозно-бумажных и деревообрабатывающих предприятиях. Объем коры, вывозимой из леса вместе с древесиной составляет более 45 млн м<sup>3</sup> в год [5].

Одними из потенциальных промышленных методов переработки такого сырья могут быть термохимические методы.

Нами изучена возможность получения углеродных материалов из отходов сухой окорки лиственницы сибирской. Материалами исследований служили пробы отходов сухой окорки Селенгинского целлюлозно-

Таблица 1

## Фракционный состав отходов сухой окорки

Порядковый номер образца	Размер частиц, мм	Содержание, %
1	≤ 1	10
2	1...5	15
3	5...10	57
4	10...20	8
5	≥ 20	10

картонного комбината, отобранные с транспортера отходов при работе окорочного барабана. Отходы окорки в среднем содержали 5 ... 10 % древесного волокна [1], отслаивающегося в процессе окорки от ствола дерева, и имели большую дисперсность. Анализ данных, приведенных в табл. 1, показал, что доля фракции с размерами частиц менее 20 мм составляет 90 % от массы отходов окорки.

Анатомическое строение исходного древесного сырья в значительной степени определяет характер пористой структуры древесноугольных материалов. Как видно из рис. 1, *а*, где представлена микрофотография среза коры лиственницы, выполненная с помощью электронного микроскопа РЭМ-100У (увеличение в 100 раз), кора состоит преимущественно из ситовидных, паренхимных и пробковых клеток с непрочными тонкими стенками. Эти клетки занимают более 70 % сечения.

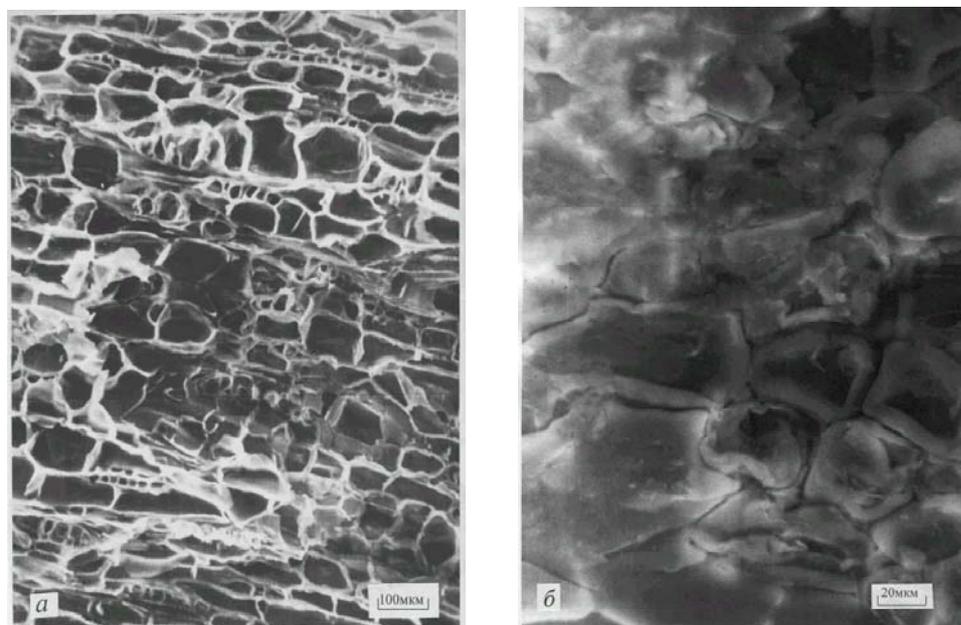


Рис. 1. Микрофотографии поперечных срезов коры лиственницы сибирской (*а*) и брикета отходов сухой окорки (*б*)

В центральной и верхней части микрофотографии выделяются крупные паренхимные клетки, размеры которых достигают 100 ... 150 мкм. Мелкие ситовидные клетки с размерами сечений 15 ... 40 мкм расположены горизонтальными рядами. В нижней части видны вытянутые пробковые клетки феллемы. В коре хвойных пород на долю каменистых и лубяных клеток, имеющих прямоугольную форму с более прочными и толстыми стенками, придающими механическую прочность коре, по данным Д. Фенгела и Г. Вегенера [11], приходится только 22 ... 26 %. Часть этих клеток видна в правой нижней и средней левой частях снимка. Естественно, из материала, имеющего такую рыхлую структуру, традиционными методами получить углеродные продукты с удовлетворительными потребительскими свойствами невозможно.

Отходы сухой окорки исходного полидисперсного состава размерами менее 20 мм и влажностью 12 % были сбrikетированы на прессе ГСМ-50 в одноместной пресс-форме при комнатной температуре без использования связующих материалов. Давление прессования – 100 МПа. Полученные цилиндрические брикеты (высота 20,0 мм, диаметр 37,5 мм) при сбрасывании с высоты 1 м не разрушались. Механическую прочность брикетов определяли методом раздавливания образца на прессе с фиксируемой нагрузкой, прочность на истирание (барабанная проба) – по общепринятой методике [9].

На рис. 1, б представлена микрофотография полученного среза брикета (увеличение в 500 раз). В результате прессования в анатомическом строении отходов окорки произошли существенные изменения: отсутствуют слабые ситовидные, пробковые и паренхимные клетки. Основная часть площади среза занята массой, состоящей из разрушенных и спрессованных клеточных стенок, лишь на небольшой части среза сохранились клетки, имеющие прочные толстые стенки. С изменением давления прессования от 100 до 300 МПа кажущаяся плотность возросла от 380 кг/м<sup>3</sup> у исходной коры до 830 ... 930 кг/м<sup>3</sup> у брикетов из отходов окорки. Соответственно увеличилась и механическая прочность на раздавливание от 3,9 МПа у исходной коры до 45,0 ... 54,0 МПа у брикетов (табл. 2).

Таблица 2

**Зависимость прочности «сырых» брикетов, углей из брикетированных отходов сухой окорки и активных углей из брикетов от давления прессования**

Прочность	Значение прочности при давлении прессования, МПа					
	60	100	150	200	250	300
«Сырые» брикеты						
На раздавливание, МПа	31,00	47,00	50,00	52,00	53,00	54,00
На истирание, %	80	83	85	89	91	91
Угли из брикетированных отходов сухой окорки						
На раздавливание, МПа	20,00	26,00	28,00	29,00	30,00	30,00
На истирание, %	87	88	86	82	78	73
Активные угли из брикетов (обгар 30 %)						
На раздавливание, МПа	1,80	2,20	2,30	2,35	2,38	2,38
На истирание, %	75	75	70	65	60	60

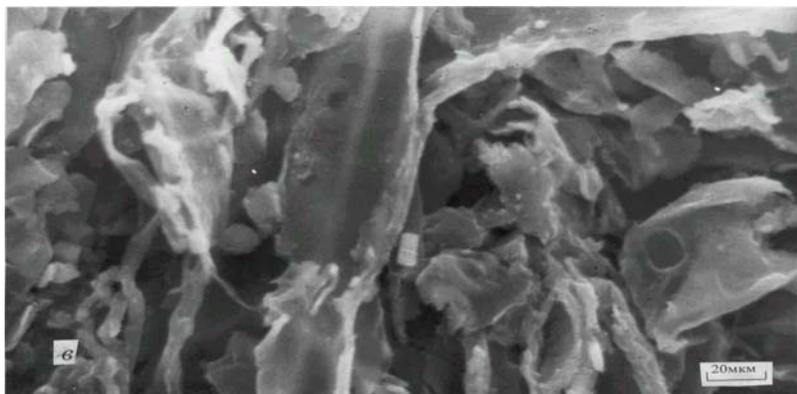


Рис. 2. Микрофотография среза угля из брикетированных отходов сухой окорки (увеличение в 500 раз)

Таким образом, полученные брикеты по своим размерам и механическим свойствам вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сырью для слоевых промышленных процессов.

При пиролизе брикетов, осуществленном со скоростью нагрева  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до температуры  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , были получены угли, сохраняющие форму и размеры исходных брикетов (высота – 17 мм, диаметр – 32,5 мм), а также содержащие 90 ... 92 % нелетучего углерода и 3 ... 4 % золы. Были получены следующие продукты пиролиза брикетов: уголь-сырец – 29 %, жидкие продукты – 47 %, неконденсирующиеся газы и потери – 24 %. Представленная на рис. 2 микрофотография среза угля показывает, что наравне с переугленными осколками разрушенных клеточных стенок существуют участки пористой структуры, образованные сохранившимися в «сырых брикетах» прочными клетками коры.

Было выявлено, что механическая прочность полученных углей на раздавливание зависит от давления прессования в процессе получения «сырых брикетов» (табл. 2). Так, при изменении давления прессования от 60 до 300 МПа механическая прочность углей на раздавливание возрастает от 20 до 30 МПа.

Следовательно, механическая прочность пиролизированных брикетов, полученных при давлении прессования 100 МПа, достаточно высока и вполне удовлетворяет требованиям технологий, использующих древесный уголь-сырец. Например, механическая прочность производимого березового угля-сырца вдоль волокон составляет 8,0 ... 10,0 МПа, поперек волокон – 4,0 ... 6,0 МПа [10], что значительно меньше прочности углей из брикетированных отходов сухой окорки. Давление прессования 100 МПа обеспечивают типовые отечественные штемпельные и валковые прессы.

Пиролизированные брикеты в нераздробленном состоянии были проактивированы водяным паром при температуре  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  во вращающейся лабораторной печи активации. Полученные активные угли сохранили форму ис-

Таблица 3

**Сорбционные характеристики активных углей из брикетированных отходов сухой окорки**

Порядковый номер образца	Обгар, %	Адсорбционная активность по йоду, %	Осветляющая способность	
			по метиленовому голубому, мг/г	по мелассе, %
1	0	20,2	14,5	4,3
2	15	35,1	54,0	11,5
3	30	61,5	177,0	86,4
4	50	87,6	278,0	114,2

ходных брикетов. Воздействие водяного пара вызвало ослабление внутренних связей, отразившееся на значительном снижении прочности углей (табл. 2). Тем не менее, прочность на раздавливание активированных углей из брикетов остается на уровне 1,80 ... 2,38 МПа, на истирание – 60 ... 75 %, что позволяет применять их в производственных процессах в качестве дробленых активных углей. Поскольку изменение давления прессования при получении «сырых» брикетов в интервале 100 ... 300 МПа мало сказывается на прочности активных углей из брикетов (табл. 2), его увеличение выше 100 МПа нецелесообразно. В дальнейшем при их получении использовали давление прессования 100 МПа.

С увеличением степени обгара адсорбционные свойства углей из брикетов, также как и при активировании древесных углей [6–8], возрастают (табл. 3).

Адсорбционную активность активных углей по йоду и осветляющую способность по метиленовому голубому и мелассе определяли по стандартным методикам [3, 4]. По адсорбционным свойствам активные угли из брикетов окорки удовлетворяют требованиям ГОСТ 4453–74 и ГОСТ 6217–74 для марок древесных активных углей ОУ-А и БАУ-А. Повышенное содержание золы в активных углях (12 ... 16 %) не препятствует их применению в отдельных производственных процессах. Так, полученные из отходов окорки лиственницы сибирской дробленые активные угли с обгаром 30 % успешно использовали вместо активных углей марки АГ-3 при очистке медно-аммиачного раствора и конденсата 2-й стадии дегидрирования изопентана в производстве бутадиена на Стерлитамакском заводе синтетического каучука, а также при очистке сточных вод Красноярского ЦБК и Красноярского БХЗ, где они показали лучшие результаты в сравнении с промышленными углями БАУ-А.

Таким образом, брикетированные отходы сухой окорки лиственницы сибирской могут служить сырьем для получения угля-сырца и сорбентов, в ряде случаев способных заменять в производственных процессах древесный уголь-сырец и древесноугольные сорбенты.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Веретенник, Д.Г.* Использование древесной коры в народном хозяйстве [Текст] / Д.Г. Веретенник. – М.: Лесн. пром-сть, 1976. – 120 с.
2. *Гвоздева, Е.Н.* Химический состав коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica*) [Текст] / Е. Н. Гвоздева, И. С. Артемьева, В. П. Леванова // Химия древесины. – 1979. – № 3. – С. 100–102.
3. ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий, древесный, порошкообразный. Технические условия. – Взамен ГОСТ 4453–48; введ. с 01.01.76. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 10 с.
4. ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – Взамен ГОСТ 6217–54; введ. с 02.01.76. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 8 с.
5. *Житков, А.В.* Утилизация древесной коры [Текст] / А.В. Житков. – М.: Лесн. пром-сть, 1985. – 136 с.
6. *Кельцев, Н.В.* Основы адсорбционной техники [Текст]: 2-е изд., перераб. и доп. / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
7. *Кинле, Х.* Активные угли и их промышленное применение [Текст] / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
8. *Меньковская, М.А.* Технический анализ углей [Текст] / М.А. Меньковская [и др.]. – М.; Л., 1952. – 159 с.
9. *Никитин, Н.И.* Химия древесины и целлюлозы [Текст] / Н.И. Никитин. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962. – 711 с.
10. *Сорокина, Г.И.* Свойства и получение углеродистого восстановителя из лесосечных отходов лиственницы сибирской [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / Сорокина Г.И. – Рига, 1985. – 186 с.
11. *Фенгел, Д.* Древесина (химия, ультраструктура, реакции) [Текст] / Д. Фенгел, Г. Вегенер. – М.: Лесн. пром-сть, 1988. – 511 с.

Сибирский государственный  
технологический университет

Поступила 11.09.06

*Yu. Ya. Simkin, I.N. Besedina*

### **Green Coal and Sorbents from Briquette Bark Residue of Siberian Larch**

Strong coal and sorbents are produced from briquette bark residue with adsorption properties not yielding to active coals produced from wood.