



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 662.712

В.В. Литвинов, В.И. Ширшиков, В.Н. Пиялкин

Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет

Литвинов Виктор Владимирович родился в 1987 г., окончил в 2009 г. С.-Петербургскую государственную лесотехническую академию, инженер, аспирант кафедры химии древесины и получения лесохимических продуктов С.-Петербургского государственного лесотехнического университета (СПбГЛТУ). Имеет около 10 печатных трудов в области исследования термохимической переработки отходов биомассы дерева, пиролиза, газификации, ожигения.
E-mail: pyrolabfta@gmail.com



Ширшиков Владимир Иннокентьевич родился в 1951 г., окончил в 1974 г. С.-Петербургскую государственную лесотехническую академию, в 1999 г. – Российскую академию народного хозяйства и государственной службы при Президенте РФ, кандидат технических наук, доцент СПбГЛТУ. Имеет более 10 печатных трудов в области исследования термохимической переработки отходов биомассы дерева, пиролиза, газификации, ожигения.
E-mail: winner_vyborg@mail.ru



Пиялкин Владимир Николаевич родился в 1937 г., окончил в 1961 г. С.-Петербургскую государственную лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор кафедры химии древесины и получения лесохимических продуктов СПбГЛТУ. Имеет более 150 печатных трудов в области термохимической переработки отходов биомассы дерева, пиролиза, газификации, ожигения.
E-mail: pyrolabfta@gmail.com



ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ БРИКЕТИРОВАНИЯ ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ

Представлен аналитический обзор работ по брикетированию древесного угля, систематизированы данные о применяемых связующих веществах и степени измельчения сырья. Сделан вывод о перспективности данного направления для производства бытовых и промышленных древесно-угольных брикетов.

Ключевые слова: брикетирование древесного угля, технологии брикетирования, связующие, бытовые и промышленные брикеты.

По мере истощения запасов ископаемых топлив возрастает роль растительной биомассы как возобновляемого органического сырья для решения проблем «парникового эффекта» и «кислотных дождей».

© Литвинов В.В., Ширшиков В.И., Пиялкин В.Н., 2012

Из биомассы дерева можно и нужно получать традиционные древесные и осветляющие активированные угли, гемо- и энтеросорбенты, качественные восстановители для электрометаллургии, в том числе для кремния и карбида кремния, котельные и моторные топлива и др. [1, 7–9, 11, 19, 21, 23]. Однако в связи с ростом цен на традиционное стволное твердодревесное сырье следует предусматривать использование отходов лесозаготовок, лесопиления и деревообработки. Можно считать, что такие отходы биомассы дерева, как кора, фаутная и корневая древесина, откомлевки, сучья, вершинник, хвоя и листья составляют до 70 % от массы заготавливаемой древесины [45].

Перспективными методами переработки таких отходов являются термические ввиду относительно низких капиталовложений и возможности реализации продуктов [23, 30, 43]. Их пирогенетическая переработка по современным технологиям в виде щепы или опилок приводит к получению «нестандартного» (мелкого) древесного угля (МДУ). Между тем, потребность в нем для промышленности весьма значительна. Это традиционные области потребления дисперсного древесного угля: производство электроугольных изделий (электроды, щетки электродвигателей, угольные сопротивления, электрообогреватели типа «доброе тепло» и т. п.) [21], переплавка металлолома, производство тугоплавких смазок прокатки металлов [11], антикоррозийных порошков [9], наполнителя пластмасс [9], черных порохов [9], карбюраторов [20], активированных углей, добавок в комбикорма [47], рекультиваторов почв [47] и др. Особые направления использования древесного угля разработаны и внедрены в Японии [8].

Наиболее многотоннажным направлением использования МДУ является его брикетирование для получения древесно-угольных брикетов (ДУБ) [1, 3, 4, 6, 13, 15–19, 21, 22, 27–29, 36–38, 42, 48, 50], которые рассматриваются как полноценная замена кускового древесного угля в перспективе расширения сфер его применения. В первую очередь это связано с получением товарного продукта с заранее заданными характеристиками по размерам, составу, теплофизическим и химическим свойствам. Существенным преимуществом развития производства ДУБ бытового и промышленного назначения является «всеядность» современных технологических схем процессов пиролиза [4–6, 25, 27, 28, 38] к перерабатываемому древесному сырью по разнородности и фракционному составу, что значительно расширяет сырьевую базу пирогенетической переработки биомассы дерева [26, 42, 48].

Существенным преимуществом технологии ДУБ является возможность ввода различных присадок, в качестве которых широко применяют камфору, нафталин или нитробензол для устранения образования дыма при горении. Для ускорения сгорания брикета часто вводят нитраты, диоксид марганца, оксид меди, оксид ванадия в количестве 0,03...0,06 %, а для замедления – минеральные наполнители (мел, каолин, бентонит), что уменьшает производственные затраты и существенно снижает скорость горения топлива

по сравнению с кусковым древесным углем. В целях придания приятного запаха при горении брикетов применяются добавки в виде опилок древесины, экстрактов благовонных трав, различных эссенций, эфирных душистых веществ, пряностей и др. [13, 14, 16].

Термин «брикетирование» означает создание твердого тела из диспергированных твердой и жидкой фаз, обладающего определенными размерами и формой, а также новыми структурно-механическими свойствами [22, 24, 26, 33, 42]. Любой материал, полученный из частиц, соединенных между собой связующим веществом, представляет собой систему, прочность которой зависит от трех основных факторов: адгезии, аутогезии и когезии тел, составляющих систему.

В производстве бытовых ДУБ предпочитают использовать связующие типа технического крахмала, в основном его дешевые сорта (картофельный, кукурузный, маниока, тапиока) [8, 25, 33, 50]. В качестве водорастворимых связующих в патентных заявках фигурируют декстрин, сахар и меласса [38].

Для ДУБ промышленного назначения в качестве связующих предложены пеки, древесная, торфяная и каменноугольная смолы, лигносульфонаты, дегти, мазуты, гудроны и др. [7, 34, 35, 37, 42]. За оптимальную температуру прокаливания «зеленых» брикетов можно принять 550 °С [1, 25, 26, 42]. Установлено, что пористость брикетов из угля березы, сосны и осины составляет соответственно 52, 54 и 52 %, реакционная способность – соответственно 88,3; 87,0 и 88,7 % [7].

В качестве неорганических связующих часто используют цемент, гипс, силикаты, хлористый магний, гашеную известь, глину, растворимое стекло, каустический доломит, битумно-известковые пасты и др. [5, 25, 26, 37], хотя они увеличивают зольность брикетов.

Особое значение для производства качественных ДУБ промышленного назначения имеет выбор связующего для сохранения уникальных свойств древесного угля как восстановителя [7, 21]. В этом случае определяющими являются число Конрадсона и характер получаемого нелетучего остатка. Существует несколько теорий процесса коксообразования [24, 33], согласно которым повышение температуры прокаливания увеличивает число химических связей между поверхностями контакта и способствует получению более прочных брикетов. Это должно быть учтено при выборе веществ органического характера в качестве связующего для брикетирования [2, 12, 14, 37].

По сопротивлению раздавливанию прочность угля из разных пород древесины вдоль волокон близка и достигает прочности кокса, но поперек волокон в 4–6 раз меньше [16]. Максимальной механической прочностью обладает березовый уголь, минимальной – еловый. Последнее имеет практическое значение, так как угли из древесины хвойных пород обладают относительно низкой зольностью, а наличие еще и повышенных

механических свойств позволило бы создать условия для его более широкого применения [44].

При производстве ДУБ требования к основному компоненту (углю) значительно снижаются, так как существующая технология предусматривает его предварительное измельчение. Поэтому в данном случае такие жесткие требования, как порода древесного сырья, зольность, содержание нелетучего углерода и фракционный состав, на качество получаемых продуктов различного назначения существенного влияния не оказывают. Определяющим фактором является предварительная степень измельчения угля, т. е. его фракционный состав и тип связующего.

Так, Ливеровский [18] считает оптимальным содержание фракций, мм/ %: < 0,25/53,5; 0,25...0,50/27,5; 0,50...1,00/19,0; Федорищев: < 0,25/24,0; 0,25...0,50/15,0; 0,50...1,00/61,0; Кулагин [7, 12–17, 21, 28, 29] : < 0,25 мм; в этих работах показано, что с повышением степени измельчения прочность брикетов увеличивается в 7 раз и является максимальной, если количество частиц размером < 0,1 мм составляет не менее 78,2 %.

Степень измельчения древесного угля и его дисперсионный состав определяются соображениями как структурно-механического, так и экономического характера. Поскольку все процессы, связанные с измельчением, являются энергоемкими, определение оптимальной дисперсности частиц угля предотвратит излишние затраты времени и энергии на операцию [33]. Слишком тонкий помол угля может привести к увеличению расхода связующего и ухудшению его структурных свойств, в частности к уменьшению прочности брикета [25]. Согласно теории Риттингера [33], необходимая работа дробления прямо пропорциональна поверхностям разделения, получаемым в процессе измельчения материала. По Кулагину [7, 12–17, 21, 28, 29], для измельчения древесного угля до фракции 0,00025 м необходимо затратить 1,58 кВт·ч/т, а до 0,00010 м – 4,20 кВт·ч/т.

Наши данные и результаты других исследователей четко указывают на влияние породного состава сырья и возможные направления реализации полученных ДУБ, т. е. угли из корьевых и лесосечных отходов предпочтительно использовать на получение ДУБ бытового назначения, угли из древесины хвойных пород – на производство качественных углеродистых восстановителей промышленного назначения.

Для бытовых и промышленных ДУБ разработаны и утверждены стандарты качества выпускаемой продукции:

Гриль-ДУБ «В» DIN 51749–В (Германия) [48].

Содержание воды не должно превышать 8 %, гриль-ДУБ по форме и размерам должны быть пригодны для использования в гриль-приборах, количество брикетов с зерном < 20 мм не должно быть более 10 %, доля золы и нелетучего углерода в обезвоженной субстанции не должна превышать соответственно 16 и 66 %, связывающее вещество не должно отрицательно влиять на качествоготавливаемых пищевых продуктов.

ДУБ для железнодорожного транспорта ТУ 81-05-144–78 (РФ) [26].

Массовая доля нелетучего углерода – не менее 70 %; массовая доля воды – не более 10 %; минимальный размер брикетов – 30×40×50 мм, механическая прочность регламентирована по сбрасыванию на деревянный пол.

ДУБ ТУ 2455-001-46277971–2003 (фирма «Перун», РФ) [25].

Эти брикеты имеют следующую маркировку: А – применяется для отопления жилых помещений (в каминах), вагонов, при приготовлении шашлыков, грилей и др.; Б – применяется для отопления жилых помещений (в каминах), вагонов.

ДУБ для выплавки кремния (ЦНИЛХИ, РФ) [12].

Прочность на раздавливание – 200 кгс/см²; плотность – 0,88 г/см³; диаметр и высота брикета – соответственно 30 и 20 мм; влажность 5,7 %; зольность – 0,88 %; количество летучих – 2,22 %; количество нелетучего углерода – 96,9 %; пористость – 50 %; электросопротивление – 200...400 ом·см; связующее смолы, пеки, битумы.

ДУБ для электрометаллургии (СПб ГЛТА, РФ) [26].

Прочность на раздавливание по линии и поперек линии прессования – 7,5 МПа; влажность – 5,2 %; зольность – 0,7 %; количество летучих – 11,8 %; количество нелетучего углерода – 85,2 %; истинная плотность – 645 кг/м³; кажущаяся плотность – 460 кг/м³; пористость – 45 %; диаметр и высота брикета – соответственно 60 и 36 мм; содержание «вредных» элементов, %: Са – 0,14; Fe – 0,005; Al – 0,01; Ti – 0,01; связующее – собственная суммарная пирогенная смола.

Разработаны, испытаны и предложены технологические схемы и оборудование для брикетирования древесного угля [4, 6, 7, 12–17, 21, 22, 28, 29, 40, 41]: Сявский [27, 28], Амзинский [15, 29] и Вологодский ЛХЗ; г. Майкоп (РФ) [41]; «Green Power» (Украина) [40]; «Уаньи» [6], «GEMCO» [39] (Китай); Франция, США [49].

Необходимо отметить очевидную востребованность технологий получения и брикетирования нестандартного древесного угля в целях расширения лесосырьевой базы и новых сфер использования производимой древесно-угольной продукции.

Неоспоримыми преимуществами ДУБ, по сравнению с традиционным крупнокусковым древесным углем, являются: возможность получения «белого» и «красного» углей с введением специфических ингредиентов; сгорание брикета с заданной и определенной скоростью; форма, высокая механическая прочность в любом направлении и четкие размеры брикета, обеспечивающие заданную газопроницаемость насыпного слоя углеродистого восстановителя в электрометаллургии с сохранением реакционной способности древесного угля; брикеты являются экологически чистой продукцией; технология обеспечивает четкое регулирование заданных параметров и контроль качества брикетов; более высокая насыпная плотность и транспортабельность товарной продукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреева Л.М.* Асфальтито-битумные сплавы, как связующее для брикетирования шаргуньских углей // Брикетирование углей и углеродистых материалов. М.: Недра, 1973. С. 51–57.
2. *Асеева З.Г., Королькова А.В.* Древесный пек и его применение // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1968. № 1. С. 8.
3. А.с. № 57679. Способ приготовления древесно-угольных брикетов / Квятковский М.Ф., Пирятинский А.Л.
4. А.с. № 57839 Способ получения древесно-угольных брикетов / Дудин А. И.
5. А.с. № 91150 Способ получения древесно-угольных брикетов / Петров В.С.
6. *Володин Г.А., Елишевич А.Т.* Брикетная фабрика «Уаньи» // Обогащение и брикетирование угля. 1967. № 5. С. 51.
7. Восстановитель для производства кристаллического кремния / Е.П. Кулагин, О.В. Бронзов, А.М. Варюшенков, Е.П. Исаева // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1970. № 6. С. 15.
8. Древесный уголь в черных и белых красках. Режим доступа: <http://web-japan.org/nipponia/nipponia19/ru/topic/index.html>
9. Древесный уголь. Получение, основные свойства и области применения древесного угля / О.В. Бронзов [и др.] М.: Лесн. пром-сть. 1979. 137 с.
10. *Зайцев И. Л., Осипова Е. В.* Брикетирование угольной мелочи на установке УБМ-М // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1964. № 4. С. 20.
11. *Киселев И.Я., Ерофеев В.С., Тимофеева Е.К.* Применение древесного угля в качестве наполнителя мыльного порошка для волочения стальной малоуглеродистой проволоки // Сталь. 1968. № 6. С. 566–567.
12. *Кулагин Е.П.* Брикетирование древесно-угольной мелочи с каменноугольной смолой и лигносульфонатами: сб. науч. тр. ЦНИЛХИ. Вып. 21. М.: Лесн. пром-сть, 1970. С. 85.
13. *Кулагин Е.П.* Древесно-угольные брикеты – новая продукция лесохимических предприятий // Переработка продуктов пиролиза древесины: сб. науч. тр. 1976. № 25. С. 64.
14. *Кулагин Е.П.* Изучение различных веществ в качестве связующего для получения древесно-угольных брикетов: сб. науч. тр. ЦНИЛХИ. Вып. 22. М.: Лесн. пром-сть, 1971. С. 22.
15. *Кулагин Е.П., Кислицын А.Н., Эйтвид А.А.* Получение древесных брикетов со связующими Амзинского ЛХЗ // Лесохимия и подсочка. 1974. № 7. С. 5.
16. *Кулагин Е.П., Рассадина Е.С.* Зависимость свойств древесноугольных брикетов от количества связующего // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1972. № 6. С. 14.
17. *Кулагин Е.П.* Сушка и прокалка древесноугольных брикетов // Хим. переработка древесины. 1969. № 6. С. 12.
18. *Ливеровский А.А., Кривохатский Г.П.* Комплексное использование угольной мелочи и древесной смолы // Лесохим. пром-сть. 1939. № 4.
19. *Лямин В.А.* Использование древесной мелочи для получения лесохимикатов и угольных брикетов // Сб. науч. тр. Ин-та лесохоз. проблем. Т. 16. Рига: АН Латв ССР. 1958. С. 32.
20. Мелкозернистый древесноугольный карбюризатор для машиностроения / А. Н. Завьялов [и др.] // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1988. № 3. С. 11–12.

21. *Мизин В.Г., Серов Г.В.* Углеродистые восстановители для ферросплавов. М.: Металлургия, 1976. 272 с.
22. *Нордстрем Э.К., Ойстрах Э.Н.* Брикетирование угля и древесно-угольной мелочи // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1955. № 6. С. 30.
23. О возможности получения бионефти из отходов древесного сырья / С.А. Прокопьев, [и др.] // Лесн. журн. 2007. № 6. С. 95–103. (Изв. высш. учеб. заведений).
24. *Онусайтис Б.А.* Образование и структура каменноугольного кокса // М.: АН СССР, 1960. 87 с.
25. *Пильщиков Ю.Н.* Вопрос выбора сырья и типа связующего в производстве качественных древесно-угольных брикетов // Современные проблемы и перспективы рационального лесопользования в условиях рынка. СПб, 2008. С. 164–168.
26. *Пильщиков Ю.Н.* К вопросу производства качественных древесно-угольных брикетов // Изв. СПбГЛТА. СПб, 2006. С. 119–123.
27. Получение древесно-угольных брикетов на Сявском ЛХЗ и испытание их в производстве кристаллического кремния / Е.П. Кулагин [и др.] // Лесохимия и подсочка. 1973. № 10. С. 4.
28. Производство древесно-угольных брикетов из отходов древесного угля на Сявском ЛХЗ / Е. П. Кулагин [и др.] // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1974. № 3. С. 12.
29. Производство древесно-угольных брикетов на Амзинском лесохимическом заводе / Е. П. Кулагин [и др.] // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1975. № 7. С. 24.
30. Промышленное производство древесного угля: экспрес-информ. «Зарубежный опыт». М.: ВНИПИЭИ леспром, 1987. 18 с. (Лесохимия и подсочка. Вып. 3).
31. *Раковский В.Е., Пигулевская Л.В.* Химия и генезис торфа. М.: Недра, 1978. 231 с.
32. *Ранта Ю., Сакса Т., Кайнанен Р.* Сорта древесного угля и продажа его в Финляндии // Хельсинский ун-т, Центр исследования и обучения. Миккеми, 1994.
33. *Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика дисперсных структур // Физико-химическая механика дисперсных структур М.: Наука, 1966. С. 3.
34. *Сартакова Н. В.* Пирогенные смолы биомассы дерева и их использование // Современные проблемы и перспективы рационального лесопользования в условиях рынка. СПб, 2007. С. 158–160.
35. *Сартакова Н.В.* Характеристика осадочных смол пиролиза сосновой древесины и сосны с изысканием пути ее использования // Современные проблемы и перспективы рационального лесопользования в условиях рынка. СПб, 2006. С. 86–91.
36. ТУ 2455-001-46277971–2003. Брикетты древесно-угольные.
37. *Уваров И.П., Гордон Л.В., Гусаков В.Н.* Древесно-смоляной пек – связующее при получении древесно-угольных брикетов // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1957. № 4. С. 10.
38. *Филиппов Б.Н.* Новый способ брикетирования древесно-угольных отходов // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. 1958. № 6. С. 17.
39. Фирма «Anyang GEMCO Energy Machinery Co.», Ltd. (КНР). Режим доступа: <http://agitc.cn>
40. Фирма «Green Power». Режим доступа: <http://www.greenpower.com.ua>.
41. Фирма ООО «Вектор» «ПВЗ-ПС». Режим доступа: <http://press-briket.ru/prod2.html>

42. *Цейтлин Л.И.* Древесно-угольные брикеты. М.: Гослесбумиздат, 1960. 34 с.
43. *Чирков В.Г.* Пиролиз растительной биомассы. Современное состояние и перспективы // Возобновляемая энергия. 2005. № 1. С. 16–18.
44. *Юрьев Ю.Л.* Древесный уголь: справ. Екатеринбург: Сократ, 2007. 184 с.
45. *Ягодин В.И.* Проблемы заготовки и глубокой химической переработки всех элементов биомассы дерева // Изв. СПбЛТА. 1993. С. 220–229.
46. *Bridgewater A.* Towards the «Bio-refinery» fast pyrolysis of biomass // Renewable Energy World. Vol. 4. 2001. N 1 (Jan. Feb.). P. 66–83.
47. *Core W.T.* Химикаты из сельскохозяйственных растительных материалов. Обзор некоторых промышленно важных продуктов пиролиза древесины // Chemso. 1988. Jan. 6, 7, 9; РЖХ. 1988. 15, п. 11.
48. DIN 51749–В. Гриль – древесно-угольные брикеты «В».
49. Pat. 461, USA today. 05. 07. 87. С.1В, 2В. Производство и потребление древесного угля в США для хозяйственных нужд // Promt. 1987. 79, N 11.
50. *Rahman A.N., Agraval D.P.* Брикетирование угольной мелочи с использованием составного связующего на основе крахмала // Chem. Ind. Develop. 1979. T. 13, N 2. С. 11–18.

Поступила 04.10.11

V.V. Litvinov, V.I. Shirshikov, V.N. Piyalkin
St. Petersburg State Forestry Engineering University

Chemistry and Technology of Charcoal Briquetting Processes

Analytical review of charcoal briquetting processes are presented in the article. Data concerning bounding agents characteristics and a raw material reduction ratio have been systematized. Conclusion on prospectively of reviewed technologies for production of household and industrial charcoal briquettes was performed.

Key words: charcoal briquetting, technology of briquetting, bounding agents characteristics, household and industrial charcoal briquettes.