

УДК 661.183.2

*О.А. Калиничева, Н.И. Богданович, Г.В. Добеле*

Богданович Николай Иванович родился в 1943 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой лесохимических производств Архангельского государственного технического университета, заслуженный работник высшей школы РФ. Имеет более 260 печатных трудов в области изучения пиролиза древесины и отходов ее химической и механической переработки с получением адсорбентов для очистки сточных вод и газовых выбросов, а также адсорбционных методов очистки сточных вод и переработки осадков.



### **ПРЕДПИРОЛИЗ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ В СИНТЕЗЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ С NaOH**

Экспериментально доказано, что предварительная карбонизация древесного сырья в процессах синтеза активных углей термохимической активацией с NaOH является действенным фактором регулирования их адсорбционно-структурных свойств, повышения выхода и снижения расхода реагента.

*Ключевые слова:* древесина, кора, активация химическая, активные угли.

При получении активных углей (АУ) методами химической активации используют, главным образом, некарбонизованные древесные материалы. Под воздействием активирующих агентов при нагреве до температуры 400...700 °С происходит превращение такого сырья в АУ [3]. При этом кислород и водород избирательно удаляются из углеродсодержащего материала с одновременной его карбонизацией и активацией. Использование гидроксид натрия в качестве активирующего агента ограничивается, в первую очередь, по причине высоких его расходов на активацию из-за высокого содержания кислорода в сырье и сложности регенерации отработанных промывных растворов [1, 2].

Кислород, входящий в структуру макромолекул различных компонентов древесины, выделяется при пиролизе и связывается в избытке NaOH преимущественно в виде  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , что инактивирует основной реагент и приводит к его перерасходу. Возникает необходимость в искусственном науглероживании исходного сырья, снижении содержания в нем элементного кислорода без заметного снижения содержания водорода.

Одним из методов науглероживания является термическая предобработка (предпиролиз) сырья, приводящая к удалению кислорода в виде кислородсодержащих газов, в основном в виде  $\text{CO}_2$  и низкомолекулярных карбоновых кислот. При температуре предпиролиза 300 °С выход науглероженного материала составляет около 55 % от абс. сухой древесины, при этом содержание кислорода в нем снижается с 46,1 до 22,3 %, т. е. более чем в 2 раза, при снижении содержания водорода с 6,5 до 5,4 %. Повышение температуры предпиролиза до 400 °С приводит к дальнейшему снижению

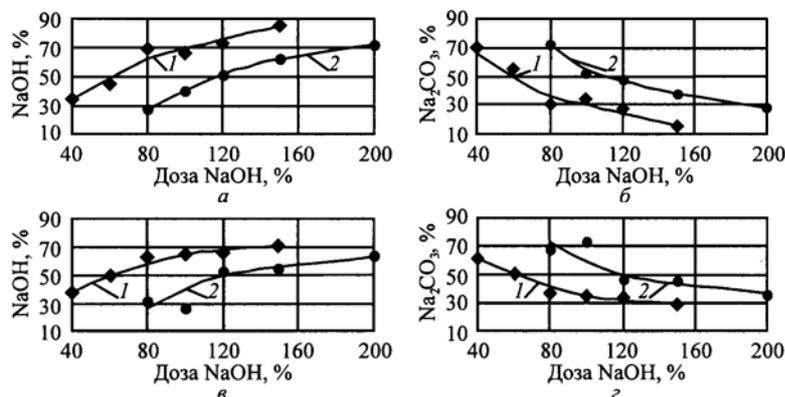


Рис. 1. Зависимость содержания NaOH Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в щелоче от дозы NaOH и температуры предпиролиза: а, б – АУ из березовых опилок; в, г – АУ из коры ели; 1 – 450 °С, 2 – 300 °С

выхода науглероженного материала до 40 %, содержание кислорода в нем падает до 19,0 % (почти на 60 %), содержание водорода составляет около 5,0 % (снижается на 25 %) [4].

Не исключается, что количество щелочи, необходимой для получения углеродных адсорбентов, можно регулировать, контролируя содержание гидроксида и карбоната натрия в водных экстрактах, полученных при промывке карбонизованных продуктов водой. На рис. 1 представлено изменение количества NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (в ед. Na<sub>2</sub>O) в промывных растворах в процентах от расхода (дозы) NaOH, вводимого в карбонизованный материал перед термохимической активацией. Предпиролиз сырья (карбонизацию) проводили при температурах 300 и 450 °С.

Как следует из полученных зависимостей повышение температуры карбонизации сырья (березовые опилки, кора ели) приводит к существенному снижению образования Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и соответствующему росту количества NaOH в промывной воде. С повышением расхода NaOH на активацию разница в содержании указанных реагентов снижается, так как абсолютное количество инактивированной в результате карбонизации щелочи не существенно зависит от ее расхода.

Из полученных нами экспериментальных данных следует, что при повышении температуры предпиролиза до 400 ... 450 °С расход реагента на активацию снижается в 1,5–2,0 раза, причем выход АУ из опилок возрастает с 17 до 20 % в расчете на абс. сухое вещество, а адсорбционные свойства изменяются незначительно. Выход активированного угля из коры также увеличивается при повышении температуры предпиролиза, причем АУ из коры образуется на 20 ... 30 % больше, чем из опилок, т. е. 19 ... 27 % в расчете на исходное сырье. Дальнейшее повышение температуры предобработки не приводит к улучшению адсорбционных свойств полученных углей, а значит, проводить более глубокую карбонизацию исходного сырья становится нецелесообразным.

Наибольшую осветляющую способность по отношению к метиленовому голубому (МГ) показывают АУ, полученные из опилок, карбонизованных перед активацией в течении 3 ч при температуре 300 ... 400 °С. Абсолютное значение адсорбции МГ превышает 600 мг/г для АУ, синтезированных в оптимальных условиях варьирования переменных, что в 2,5 раза превышает требования, предъявляемые к промышленным АУ подобного класса. Повышение температуры предобработки до 400 ... 450 °С приводит к некоторому снижению адсорбции ими МГ, однако при этом резко возрастает адсорбция йода (до 190 ... 200 %) и, особенно, гексана. Адсорбция гексана отдельными образцами АУ достигает 620 мг/г, что свидетельствует о формировании узких пор, скорее всего микропор полушириной меньше 0,8 нм. В микропорах размером 0,8 ... 1,6 нм (супермикропоры) могут адсорбироваться не только йод и гексан, но и МГ, адсорбция которого АУ из карбонизованного при температуре выше 400 °С сырья снижается, что косвенно свидетельствует об отсутствии условий для формирования подобных пор.

В аналогичных условиях температурной предобработки подвергалась хвойная кора. АУ из коры также обладают высокими адсорбционными свойствами, превосходящими аналогичные свойства углей, полученных в промышленных условиях. Однако осветляющая способность по метиленовому голубому АУ из коры несколько ниже, чем АУ из опилок, а сорбция по йоду и гексану, наоборот, выше. Вероятно, это связано с тем, что кора имеет отличное от древесины анатомическое строение, содержит значительно меньше структурированных клеточной стенкой пор и более подвержена пластическим деформациям лигнинных веществ при нагреве.

Влияние продолжительности термообработки на стадии предпиролиза при подготовке исходного сырья к последующему активированию с NaOH представлено в табл. 1. Следует отметить, что продолжительность предпиролиза оказывает воздействие на науглероживание, аналогичное температурному, однако этот процесс связан с кинетическими факторами.

Таблица 1

**Влияние продолжительности предпиролиза на выход и свойства активного угля**

Продолжительность предпиролиза, мин	Выход, % от абс. сухого сырья	Сорбционная активность, %		Осветляющая способность по МГ, мг/л	Насыпная плотность, кг/л
		по I <sub>2</sub>	по гексану		
Березовые опилки					
60	17,4	174,4	547,1	733,0	0,07
90	18,9	189,9	544,8	689,8	0,07
120	17,6	164,5	505,5	636,7	0,07
150	17,4	169,8	503,1	631,4	0,07
Кора ели					
60	20,7	152,3	419,6	588,4	0,16
90	20,8	177,1	496,6	648,7	0,14
120	21,7	179,5	485,4	622,1	0,15
150	21,7	175,2	478,8	677,6	0,15

Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что влияние продолжительности предпиролиза при заданной температуре (400 °С) несущественно сказывается на выходе АУ из древесины (древесные опилки), но благоприятно (пусть и незначительно) влияет на выход АУ из коры. При этом выход АУ из коры всегда остается выше, чем из опилок при одинаковых условиях термообработки.

Из табл. 1 видно, что с ростом продолжительности предпиролиза от 60 до 150 мин адсорбционная активность АУ по йоду и гексану увеличивается при использовании коры в качестве сырья. Также увеличивается и их осветляющая способность по МГ, достигая максимума при продолжительности предпиролиза 150 мин. При изменении продолжительности предпиролиза в данном интервале времени сорбционные свойства активных углей, полученных из опилок, уменьшаются. Поэтому при использовании в качестве сырья для получения АУ из древесных опилок становится возможным снизить продолжительность предварительной термообработки до 60 мин.

На основании приведенных выше данных можно сделать вывод, что предположения о возможности снизить расход NaOH за счет предварительного науглероживания исходного сырья нашли свое подтверждение. Более того, при науглероживании путем температурной предобработки несколько возрастает выход угля без существенного изменения его адсорбционных свойств. Однако все приведенные выше результаты были получены в одинаковых условиях термохимической активации с NaOH. Вместе с тем не исключается, что при варьировании температурно-временных параметров активации карбонизованного сырья процесс формирования пористой структуры, а значит, и адсорбционных свойств АУ будет протекать иначе по сравнению с использованием для данной цели исходных сырьевых материалов.

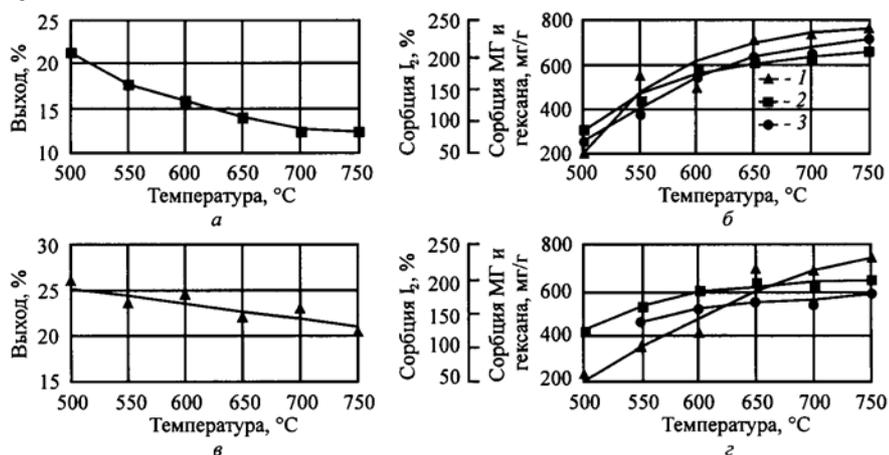


Рис. 2. Зависимость характеристик активного угля от температуры пиролиза: а, б – АУ из березовых опилок; в, г – АУ из коры ели; 1 – МГ; 2 – I<sub>2</sub>; 3 – гексан

Таблица 2

## Влияние продолжительности пиролиза на выход и свойства активного угля

Продолжительность пиролиза, мин	Выход, % от абс. сухого сырья	Сорбционная активность, %		Осветляющая способность по МГ, мг/л	Насыпная плотность, кг/л
		по I <sub>2</sub>	по гексану		
Березовые опилки					
20	22,5	91,9	154,1	120,4	0,16
40	18,5	165,6	355,7	409,8	0,11
60	15,8	194,1	545,0	492,8	0,09
80	14,6	178,0	554,1	698,2	0,09
100	15,1	196,0	600,2	508,9	0,07
Кора ели					
20	26,9	127,9	362,7	238,5	0,25
40	23,0	171,5	474,0	399,5	0,21
60	24,6	183,3	515,4	413,4	0,22
80	21,3	185,3	541,9	611,9	0,20
100	21,4	191,3	514,3	692,7	0,15
120	20,5	188,0	–	543,7	0,22

Для выяснения данного вопроса предварительно карбонизированное при температуре 400 °С в течении 3 ч сырье подвергали активированию с NaOH при различных температурах и продолжительности. Полученные данные приведены на рис. 2 и в табл. 2. Полученные экспериментальные данные подтверждают, что выход АУ из карбонизированной коры остается более высоким по сравнению с выходом из карбонизированных опилок. Сорбционные свойства активных углей практически полностью формируются при активации с NaOH в течении 60 мин. Температура активации благоприятно влияет на адсорбционные свойства АУ во всем исследуемом интервале, однако из практических соображений, в том числе и на основании данных о выходе углей, ее следует ограничивать на уровне около 650 °С. В условиях как предпиролиза, так и последующего активирования, в основном, заканчивается формирование пористой структуры углей, ответственных за адсорбцию как из жидкой (йод, МГ), так и газовой (гексан) фазы.

Таким образом, предварительная термообработка древесного сырья является действенным методом регулирования, в первую очередь, расхода NaOH на термохимическую активацию, а также выхода и, в определенной мере, адсорбционных свойств синтезируемых углеродных адсорбентов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богданович, Н.И. Новые реагенты термохимической активации углеродных материалов в синтезе адсорбентов [Текст] / Н.И. Богданович, Л.Н. Кузнецова, Г.В. Добеле // Углеродные адсорбенты: материалы Второго международного семинара. – Кемерово: ИУУ СО РАН, 2000. – С.16–18.
2. Богданович, Н.И. Термохимическая активация измельченных древесных материалов гидроксидом натрия [Текст] / Н.И. Богданович, Н.В. Труфанова, С.М.

---

Фадеев [и др.] // Актуальные проблемы адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ: материалы VII Всерос. симп. – М.: ИФХ РАН, 2002. – С.158.

3. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение [Текст] / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.

4. Козлов, В.Н. Технология пирогенетической переработки древесины [Текст] / В.Н. Козлов, А.А. Нимвицкий. – М.; Л.: Гослесбумиздат, 1954. – 619 с.

Архангельский государственный  
технический университет

Поступила 26.02.08

*O.A. Kalinicheva, N.I. Bogdanovich, G.V. Dobele*

**Pre-pyrolysis of Wooden Raw Material in Synthesis of Active  
Coals with NaOH**

It is proved experimentally that pre-carbonization of wooden raw material in the synthesis processes of active coals by thermochemical activation with NaOH is the effective regulative factor of their adsorption-and-structural properties, yield increase and reagent discharge reduction.

---