

УДК 662.71+504

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ДРЕВЕСНЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕЛЯХ

© *Е.Ю. Беляев*

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, Красноярск, 660049 (Россия) e-mail: re@sibstu.kts.ru

В обзоре рассмотрены новые способы получения активированных углей на базе растительного сырья, оборудование, используемое для реализации этих процессов, применение активированных углей для решения экологических задач.

В связи с экологической напряженностью проблема получения и поиска новых сорбентов, так же как и разработка новых сорбционных технологий, является актуальной. Особый интерес представляют многотоннажные производства, такие как, например, лесоперерабатывающая и лесохимическая промышленности. Последнее объясняется двумя причинами. С одной стороны, технологии этих производств обременены значительными отходами. С другой – древесина и ее компоненты, природные соединения являются сырьем для получения сорбентов, причем уникальным сорбентом является древесный активированный уголь.

Промышленное применение активированных углей рассмотрено в монографии [1]. Структура потребления активированных угольных материалов, по данным исследования [2], характеризуется следующими показателями (%):

Производство пищевых продуктов	42,6
Технологическое использование	38,0
Охрана окружающей среды	10,0
Очистка питьевой воды	4,7
Производство медицинских препаратов, гемо- и энтеросорбентов	4,7

Как видно из этих данных, на решение экологических проблем тратится значительная часть активированных угольных материалов. В обзоре [3] рассмотрены области использования древесного угля. При этом обращается внимание на то, что в промышленности древесный уголь используется в процессах производства железа и ферросплавов, процессах извлечения золота и ряда цветных металлов. Древесный уголь используется в фармацевтике, химическом синтезе, аналитической химии, очистке жидкостей и газов от токсичных веществ и др.

Опубликован ряд работ, касающихся общих проблем производства активированного угля. Состояние и перспективы развития производства активированного угля рассмотрены в обзоре [4]. Приведен анализ современного состояния мирового и отечественного производства активированного угля, показана перспектива развития технологии активации древесины угля. В работе [5] рассмотрены возможности организации производства древесного угля в современной экономической обстановке. Определены условия,

делающие производство рентабельным. Предложены критерии, характеризующие установки, соответствующие этим условиям. Статья содержит в качестве примера соблюдение этих условий, описание установки, разработанной авторами. Предпринята попытка привязать технологию производства активных углей к существующим технологическим процессам делигнификации и гидролиза древесного сырья [6]. Для этого технические нелигнины смешиваются с реагентами, используемыми на предприятиях химической переработки древесины. Полученная смесь подвергается термической переработке в режиме пиролиза (альтернатива существующему сжиганию). Науглероженный материал промывается водой с целью регенерации химикатов и снижения зольности угля. Уголь высушивается и используется как товарный продукт. В работе [7] описано математическое моделирование стадии карбонизации при производстве активных углей из отходов древесины. Определены физико-химические константы реакции карбонизации, разработана математическая модель реакции карбонизации.

В настоящее время сырьем для получения углей БАУ (уголь активированный древесный дробленый, ГОСТ 6217-74) служит древесный уголь марки А, получаемый из твердых лиственных пород деревьев, преимущественно из березы. В России основной объем древесного угля производят из смеси лиственных пород древесины, причем твердые породы (бук, дуб, вяз) в сырье практически отсутствуют. В этой связи существует проблема как с сырьем в производстве древесного угля, который необходим для получения активных углей, так и с увеличением выпуска древесного и активированного угля [8]. Эта проблема решена в ряде работ путем расширения сырьевой базы и переработки растительного сырья различного вида, утилизацией лесомеханических и лесохимических отходов, совершенствованием технологических процессов и созданием аппаратуры для ее реализации.

В соответствии с принятой технологией в производстве углеродных адсорбентов используется парогазовая активация углеродсодержащего сырья, которая включает две стадии, пиролиз и карбонизацию сырья с образованием пористого науглероженного материала. Затем производится активирование последнего окислителем при высокой температуре. В качестве окислителя чаще всего используется пар [9]. В этой связи сложная двухстадийная технология не позволяет получать древесный активный уголь с выходом более 15%. Поэтому одним из направлений совершенствования технологии получения активированных углей является совмещение термохимического процесса пиролиза и активирования водяным паром. В работе [10] изучено формирование пористой и надмолекулярной структуры активных углей в совмещенном процессе пиролиза-активации технических лигносульфонатов на натриевом основании. Установлены основные закономерности процесса, которые заключаются в том, что первичная пористая структура активных углей формируется на стадии карбонизации лигносульфоната, тогда как парогазовая обработка необходима для раскрытия сформировавшихся пор, что обеспечивает доступ к ним молекул – адсорбтивов. В процессе пиролиза-активации лигносульфонатов формируется развитая щелевидная пористая структура угля, включающая микропоры полушириной 0,50-0,64 нм. Соединения натрия, образующиеся при восстановлении сульфита натрия, могут участвовать в токохимических процессах образования микропор.

Разработана технология одностадийного получения активных углей из различных видов углеродсодержащего сырья: бурых углей, смешанной лиственной древесины, отходов лесопереработки (щепа, кора) и лесопиления (древесный опил) без разделения по видам древесины, гидролизного лигнина и др. Процесс осуществляется путем пиролиза и активации в аппаратах кипящего слоя [11–14]. Предложена конструкция аппарата, обеспечивающая фонтанирование слоя. Из некондиционной древесины и древесных

отходов получены активные угли, не уступающие по основным нормируемым параметрам древесным углем типа БАУ и БАУ-МФ.

Разработана оригинальная технология и аппаратура совмещенного способа пиролиза древесины и активации угля [15-18], которая отличается особой организацией движения парогазовых потоков, пиролиза и активации. Последнее обеспечивает более полное использование газообразного активирующего агента и тепла процесса. Строение аппарата исключает использование перемешивающих устройств. Аппарат характеризуется малой металлоемкостью, компактностью и малым потреблением энергии. Все это позволяет аппарат перемещать с одного места на другое, учитывая наличие сырья. Разработанная технология и аппаратура к ней предусматривают использование широких видов сырья для получения активных углей: лесосечных отходов хвойных и лиственных пород древесины, гидролизного лигнина, гранул из древесной пыли, бамбука, скорлупы кокосовых орехов, фруктовых косточек и других материалов.

Идея реализации совмещенных процессов при получении активных углей эксплуатируется в ряде работ. Предложена новая технология получения древесных активных углей методом совмещенного пиролиза – парогазовой активации с применением переменного электрического тока. Исследованы пути направленного регулирования параметров пористой структуры и адсорбционных свойств древесных активных углей [19]. Описан способ получения древесного угля из свежесрубленной древесины в совмещенном процессе [20]. Способ включает сушку и пиролиз древесины путем нагрева газообразным теплоносителем. Отвод отработанного теплоносителя со стадии сушки и охлаждение полученного угля отличаются тем, что отработанный теплоноситель циркулирует на стадии сушки. Последний берут в соотношении к газообразному теплоносителю 3-4:1 и вводят в зону, в которой относительная влажность древесины составляет 10-25%.

В связи с большими лесозаготовками в России ежегодно образуется большое количество лесосечных отходов (до 160 млн. м³). До недавнего времени эффективные технологии переработки лесосечных отходов отсутствовали. Поскольку пирогазетическая переработка их рассматривается перспективной [21], большое внимание уделяется получению активных углей [22]. Переработке может подвергаться вершинная часть деревьев, крупные сучья, ветви, кора, корневища сосны, ели, лиственницы, пихты, березы. Было изучено влияние условий и характера сырья на характеристики получаемых углей (табл. 1).

Как видно из данных таблицы 1, изменяя условия и характер сырья, можно изменять свойства получаемого угля. Так, увеличение куска используемой древесины в 3,5 раза приводит к росту у древесных углей объема макропор на 0,982 см³/г, увеличению удельной поверхности в 3,4 раза и росту предельного объема адсорбционного пространства [22]. Также влияет изменение скорости пиролиза древесины. Так, увеличение ее в 5 раз увеличивает объем макропор на 0,395 см³/г и удельную поверхность в 3,4 раза у древесных углей. При этом возрастает удельный объем макропор на 0,357 см³/г и предельный объем адсорбционного пространства на 0,023 см³/г у активных углей. Как следует из данных таблицы 1 характеристика активных углей, полученных из отходов растительного происхождения, позволяет их использовать в качестве адсорбентов для решения экологических задач [2].

В лабораторных условиях и на опытно-промышленной установке в качестве сырья исследована березовая щепка, образующаяся при эксплуатации рубильных машин, и щепка канифольно-экстракционных заводов [23]. На основании испытаний и отработки технологий показано, что активные угли из древесного сырья по своим физико-химическим и адсорбционным свойствам превосходят промышленные марки углей, производимых по традиционной технологии.

Таблица 1. Условия получения и характеристика древесных и активных углей

Показатель	Номер опыта		
	1	2	3
Условия получения древесных углей:			
влажность древесины, %	6,6	6,6	6,6
усредненный диаметр куска древесины, мм	10	35	10
скорость нагрева до 500°C, °C/мин	10	10	2
Характеристика древесных углей:			
выход по нелетучему углероду, % от массы абсолютно сухой древесины	25,0	25,2	27,4
удельная поверхность (по тепловой адсорбции аргона), м ² /г	128	435	30
удельный объем, см ³ /г			
макропор	1,386	2,368	0,991
мезопор	0,031	0,031	0,031
микропор	0,133	0,141	0,128
предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г	0,164	0,172	0,159
Характеристика активных углей:			
выход % от массы абсолютно сухой древесины	19,2	18,2	23,0
обгар угля (по нелетучему углероду), %	30	37	24
удельный объем, см ³ /г			
макропор	0,199	0,204	0,177
мезопор	0,068	0,077	0,067
микропор	1,923	2,419	1,566
предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г	0,267	0,381	0,244

Так, активный уголь березовой щепы имеет адсорбционную активность по метиленовому голубому – 290 мг/г, адсорбционную активность по мелассе – 106, зольность – 7,5%, т.е. полученный активный уголь соответствует техническим требованиям на уголь активный осветляющий марки ОУ-А ГОСТ 4453-74. Активный уголь из щепы канифольно-экстракционных заводов по всем показателям превосходит активный уголь ОУ-А. Характеристики активных углей позволяют их использовать в медицинской и фармацевтической промышленности, для очистки медицинских препаратов, технологических растворов и в других областях.

В связи с тем, что лигнин является многотоннажным отходом целлюлозно-бумажного производства (20-30% от веса древесины), большое внимание уделяется использованию лигнина для переработки его в древесный уголь. В обзоре [24] дан анализ процессов пиролиза технических лигнинов (лигнинов в составе щелоков, гидролизного лигнина и шлам-лигнина) с целью получения адсорбентов с регенерацией химикатов. Обсуждение многочисленной патентной литературы, литературных данных и собственных работ автора позволили сделать вывод, что пиролиз технических лигнинов является альтернативой другим методам переработки, если он преследует получение сорбентов с одновременной регенерацией химикатов и получением тепла [24].

Первый цех по получению активных углей из гидролизного лигнина создан на Бирюсинском гидролизном заводе [25]. Принятая на заводе технология основана на получении активных углей из гранул, получаемых влажным формованием. Процесс не лишен недостатков, среди которых следует отметить низкую прочность и большую истираемость лигниновых гранул и др. В работе [26] предложен улучшенный вариант этой технологии. Так, для переработки формованного лигнина (гранулы и брикеты) предложены

щелевые аппараты, позволяющие проводить пиролиз и активацию материалов древесного происхождения с размерами кусков 10-100 мм в вертикальном слое. В качестве сырья использовали гидролизные лигнины хвойных пород деревьев и кукурузной кочерыжки, целлюлозигнин одубины фурфурольных варок. Конденсация реторты обеспечивает совместное проведение процессов пиролиза кускового углеродсодержащего сырья и активации образующегося из него угля. Результаты исследований (табл. 2, 3) показывают, что совмещенным способом из формованного лигнина можно получать активные угли высокого качества, которые удовлетворяют требованиям действующих стандартов.

В работе [28] были проведены исследования, в которых было показано, что на основе товарного древесного угля марки Б и печного березового древесного угля можно получить активный уголь марки А (сорбционная активность по йоду не менее 60%, зольность не более 7%). Из гидролизного лигнина успешно получается активный уголь БАУ марки МФ (сорбционная активность по йоду не менее 70%, зольность не более 10%). Последнее позволяет расширить сырьевые источники для получения активных углей. Разработано получение и применение окисленных активных углей на основе технических лигнинов [27]. Дана оценка условий синтеза окисленных активных лигнинных углей и в качестве сравнительного критерия использована величина удельной поверхности. Показано, что адсорбция паров органических веществ на окисленных активных лигнинных углях сопровождается хемосорбционным эффектом. Описано получение активированного угля из лигнина карбонизацией крафт-лигнина при 623К в N₂ в течение 2 ч, затем графитизацией при 1373К под Ag при скорости нагрева 50 К/мин и при выдержке при 1373К 1 ч [28].

Таблица 2. Характеристики активных углей из формованных лигнинов и целлюлозигнина

Сырье для получения углей	Суммарная пористость, см ³ /г	Адсорбционная активность			Массовая доля золы, %
		по йоду, %	по метиленовому голубому	по мелассе, %	
Гранулы лигнина ОГМ-1,5	1,35	61,0	289,2	121,4	12,6
Брикеты лигнина валкового пресса	0,97	33,4	85,8	103,4	37,8
Брикеты лигнина штемпельного пресса	0,94	45,0	173,0	118,0	10,2

Таблица 3. Требования стандартов к активным углям

Угли	Суммарная пористость, см ³ /г	Адсорбционная активность			Массовая доля золы, %
		по йоду, %	по метиленовому голубому	по мелассе, %	
Лигниновые:					
а) марка ОУЛ-А (ТУ 59-11-10-77)	–	–	160,0	75,0	14,0
б) марка ЛА1 (ТУ ОП-64-11-132-91)	1,2	70,0	200,0	–	15,0
Древесные:					
а) марка БАУ-А (ГОСТ 6217-74)	1,6	60,0	–	–	6,0
б) марка ОУ-А (ГОСТ 4453-74)	–	–	225,0	100,0	10,0

Запатентован способ получения лигноугля и установка для его получения [29]. На первой стадии отделяют крупные частицы от исходного лигнина, измельчают последний, отделяют от лигнина растворимые примеси в присутствии воды. Для этого пульпа перемещается в вертикальном направлении в течение 15-30 мин, затем ее подают для отделения тяжелых включений. Очищенную таким образом пульпу подают во влагоотделитель, а затем в вакуумную сушилку. Высушенный при 80-120 °С до влажности 12-15% лигнин транспортируют к прессу для изготовления брикетов. Брикеты пиролизуют в контейнере в шахтной электропечи электросопротивления.

Для увеличения выхода угля из гидролизного лигнина и снижения его зольности предусмотрено проведение перколяционного гидролиза растительного сырья 0,3-1% растворов H_2SO_4 с получением лигнина и фурфуролсодержащего водного раствора пентозных и гексозных сахаров. Затем производится измельчение лигнина в фурфуролсодержащем водном растворе пентозных и гексозных сахаров, его отделение, сушка и пиролиз [12]. Изучен пиролиз гидролизного лигнина при 400-500 °С. Установлен состав отходящих жидких продуктов методами термографии и хромато-массспектрометрии. Показано, что в этих условиях в продуктах пиролиза отсутствуют высокотоксичные канцерогенные вещества, а получающиеся угли обладают высокой адсорбционной активностью [30].

Разработано новое направление в переработке отходов растительного сырья. Установлено, что обработка опилок, коры и различных лигнинов сульфатом железа в определенных условиях позволяет получать адсорбенты с разноплановыми свойствами [31]. Наряду с пористой структурой адсорбенты могут обладать магнитной восприимчивостью. Так, удельная намагниченность насыщения отдельных образцов, определенная по методу магнитных моментов, превышает $60 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$, что делает их подобными магнетиту. Полученные ферромагнитные адсорбенты могут быть использованы для очистки сточных вод от фенолов, ПАВ и других загрязнений, причем рассматриваемые адсорбенты обладают одной особенностью, они легко отделяются от обрабатываемой среды методами магнитной сепарации. В работе [32] разработан способ формирования сорбционных и магнитных свойств и синтез ферромагнитных адсорбентов, который осуществляется при пиролизе отходов переработки древесины в присутствии гидроксида железа (III). Если учесть, что ферромагнитные адсорбенты получают либо на основе активных углей, либо на основе металлополимеров, причем второй способ более дорогостоящий, то очевидно значение данных работы [32]. Полученные образцы ферромагнитных адсорбентов снижают загрязненность сточных вод по ХПК и БПК₅ на уровне промышленно выпускаемых сорбентов ЩУ-А и имеют следующие показатели: сорбция метиленового голубого – до 360 мг/г, йода – до 120%; магнитная восприимчивость при напряженности магнитного поля 4000 Гс - до 38 – $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$; объем адсорбирующих пор по данным низкотемпературной адсорбции азота – $0,58 \text{ см}^3/\text{г}$.

Осуществлено исследование свойств магнитных полиамидоксимных адсорбентов на основе целлюлозы [33]. В частности, определены характеристики адсорбции Vg_2 магнитными полиамидоксимными сорбентами. Рассмотрены циклы адсорбция/десорбция и уменьшение сорбционной способности.

Опубликован ряд работ, в которых предлагается получать адсорбенты из отходов нетрадиционного сырья. В обзоре [34] рассмотрены исследования по синтезу адсорбентов из разнообразных отходов лесопромышленных предприятий: опилки, кора, сточные воды и др. Показано, что из осадков сточных вод, содержащих гидроксиды алюминия, можно получать углерод-минеральные адсорбенты [35]. Один из способов получения древесного угля [36] предусматривает при получении его из древесных отходов осуществлять предварительную сушку отходов. Последняя проводится при 230-250°С до конечной

влажности древесных отходов 13-16%. Разработано производство активированного угля, сульфата натрия и фурфурола из черного щелока от варки целлюлозы и соломы [37]. Щелок подвергают карбонизации при пониженном давлении. Из жидкости отфильтровывают уголь и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Из фильтрата извлекают фурфурол. Процесс снижает ХПК черного щелока на 95% и цветность на 99%.

Виды нетрадиционного сырья для получения сорбентов весьма разнообразны. Исследована возможность получения активных осветляющих углей из багассы и целлюлозного багассы [38]. Предложен способ получения осветляющих углей с высокими сорбционными свойствами.

Разработан метод получения сорбционно-активных углеродных материалов на основе дешевого нетрадиционного сырья – отходов льноперерабатывающей промышленности (костры) [39]. Температуру карбонизации костры варьировали в интервале 500-900 °С при скорости повышения температуры 5 град/мин. Активацию карбонизованной костры проводили в среде водяного пара при температуре 900 °С и постоянной подаче азота. Эффективность процессов оценивали по следующим показателям карбонизованной костры (УК) и активированной костры (УАК): насыпная плотность, влажность, зольность, адсорбционная активность по метиленовому голубому, предельный объем сорбционного пространства по бензолу. Для всех образцов активированных углей, полученных на основе костры льна, наблюдается тенденция уменьшения насыпной плотности с увеличением степени обгара. Установлено, что активированный сорбент целесообразно получать на основе костры, карбонизованной при 550 °С. Сравнение характеристик структуры традиционных углей и полученных на основе костры льна показало, что они обладают сравнительной удельной поверхностью (400-600 м²/г). Последнее позволяет рассматривать углеродные материалы на основе льняной костры для замены традиционных угольных сорбентов.

Осуществлена оптимизация процесса производства гранулированного активированного угля (ГАУ) из скорлупы орехов [40]. Для опытов использованы скорлупа орехов, миндаля, пекана, макадамии. Общее количество скорлупы, образующейся при использовании орехов в США 270 тыс. т/г. Состав скорлупы, %: целлюлоза 25,8-51,9; лигнин 16,8-47,6; гемицеллюлоза 8,7-17,9; влага 3,8-10,4; зольность 0,2-3,1. Активация скорлупы проведена H_3NO_4 за 0,5-1 час при температуре 170° в атмосфере N_2 и воздуха. Окисление ГАУ выполнено за 4 часа при температуре 300°С. Выход ГАУ 36-40%. ГАУ обладает развитой уд. ПВ 852-1070 м²/г. Поглощение ионов Cu 0,26-0,29 ммоль/г.

Изучено использование скорлупы ореха сосны сибирской [41]. Полученные активные угли имели следующие характеристики: активность по метиленовому голубому – 48-200 мг/г, что ниже требования ГОСТ 4453-74 и свидетельствует о слабо развитой мезопористой структуре углей; по йоду – 87-99%, что превышает показатели ГОСТ 6217-74 и свидетельствует о хорошо развитой микропористой структуре. Скорлупа ореха имеет полусферическую форму. Газодинамика процесса активирования такова, что газы активирования свободно не могут проникать во внутрь скорлупы, поэтому процесс образования вторичной мезопористой структуры угля протекает замедленно. Для устранения этого недостатка предложено измельчать скорлупу настолько, чтобы разрушить сферы, изменить газодинамику процесса активирования. Пиролиз и активацию провели в тех же условия. В результате получен активный уголь с хорошо развитой мезопористой структурой. Такой уголь может стать объектом для дальнейшего модифицирования поверхности с целью получения высококачественных ионообменников.

Изучено производство активированного угля из отходов ксилозы. В качестве сырья для активированного угля использованы багасса, отходы производства фурфурола, ксилозы и танинов [42]. Химический состав

отходов ксилозы: целлюлоза 35,12-37,21%; пентозаны 4,16-4,38; лигнин 28,53-30,17; зольность 2,1-2,8%. Применена обработка фосфорной кислотой при температуре 340-420 °С. Рекомендовано использовать активированный уголь для обесцвечивания стоков.

Обсуждена возможность использования короотвалов целлюлозно-бумажных комбинатов в качестве сырья для получения древесного угля. Приведены экспериментально полученные данные по фракционному и качественному составу исходного сырья короотвалов и полученного древесного угля [43].

При описании способов получения древесного и активированного угля большое внимание уделяется технологии и оборудованию, в котором реализуется процесс. Предлагается способ получения активированного угля из опилок и мелкой щепы, включающий сушку материала, пиролиз, охлаждение полученного угля с использованием в качестве теплоносителя дымовых газов после топки, который отличается тем, что материал разрыхляют и разделяют на мелкие объемы, а в качестве сушильного агента используют газ после пиролиза, который затем подают в качестве хладагента на охлаждение угля и далее возвращают в топку [44]. Сушку, пиролиз, охлаждение осуществляют в одной колонне, разделенной на камеры, причем объем камеры сушки превосходит объем камеры пиролиза и камеры охлаждения с тем, чтобы, регулируя количество материала в камере сушки, можно было регулировать время его нахождения в ней в зависимости от его влажности. Установка для получения активированного угля из древесных опилок и мелкой щепы включает питательный бункер, колонну пиролиза, имеющую вертикальный вращающийся вал, топку, вентилятор и камеру охлаждения. Описано устройство оборудования. Запатентовано устройство для получения древесного угля из древесины и ее отходов методом пиролиза, которое может быть использовано в леспромхозе, лесхозах и на предприятиях деревообработки [45]. В устройстве, включающем печь с топкой, воздуховодами, дымоходами и обогреваемыми камерами с отверстиями, установлены съемные реторты. Обогреваемая камера имеет не менее трех отверстий для установки реторт. Воздуховоды и дымоходы снабжены шиберами. Топка печи установлена вне обогреваемой камеры и соединена с ней газоходами. Стенки смежных обогреваемых камер образуют стенки топки. В стенке между обогреваемой камерой и топкой выполнены основной газопровод в верхней части топки и вспомогательный газопровод в нижней части топки для зажигания в камере горючих парогазов. Устройство обеспечивает экологически чистый процесс, экономию топлива и снижение себестоимости продукции. Предложен способ термической переработки материалов растительного происхождения и устройство для его осуществления, которое применяется в лесотехнической промышленности для пиролиза отходов древесины и отходов сельского хозяйства [46]. Для этого материал загружают в герметичную камеру, нагревают его через стенку камеры и ведут термическую переработку в среде предварительно нагретого более 150⁰ природного газа в массовом отношении газа к перерабатываемому материалу 0,25-0,5. Герметичная камера расположена внутри теплоизоляционного слоя с зазором, заполненным огнеупорными теплопроводными шарами. Внутренняя поверхность металлической герметичной камеры снабжена вертикальными ребрами. Площадь поверхности ребер равна площади внутренней поверхности металлической герметичной камеры или превышает ее в два раза.

Исследованы процесс карбонизации и активации отходов химической и механической переработки древесины. В результате изучения термолиза модифицированной шихты и ее отдельных компонентов при получении угля-сырца предложены процессы, происходящие на ранних стадиях пиролиза, которые приводят к структурированию исходных компонентов и способствуют получению угля-сырца заданного качества, способного к дальнейшей активации [47]. Устройство и способ получения древесного угля описаны в патенте [48]. Устройство выполнено в виде стальной вертикальной реторты, снабженной

несколькими связанными между собой 3-5 камерами-секциями, отделенными друг от друга дырчатыми вертикальными подъемными шиберами. Последние при последовательном поднятии обеспечивают помещение древесины в каждую последующую камеру. Нагрев древесины производят в 3-5 камерах до 400-600 °С, а выгрузку осуществляют периодически.

Предложена установка для получения активированного угля [49]. Установка содержит сырьезасыпочный контейнерный набор, оснастку для переснаряжения контейнеров, термокожух с нагревательными модулями, ходовой узел для передвижной части и продуктоприемную станцию. Сырьезасыпочный контейнерный набор выполнен из сцепленных контейнеров, каждый из которых оснащен донной стыковочной воронкой, крышечным стыковочным конусом и боковинным люнетом. Каждый из контейнеров оснащен коаксиально расположенным газоходом, у которого обращенная к люнету часть перфорированна.

Запатентован пиролизер для получения древесного угля [50]. Он содержит контейнеры для горизонтальной транспортировки материала, камеру загрузки, камеры сушки, пиролиза (снабженную топкой) и охлаждения. Пиролизер отличается тем, что контейнеры для транспортировки образованы внутренней полостью и вводимыми в нее поршнями со штоками. Камера пиролизера разделена на две равновеликие зоны, равные размерам контейнера. Вторая зона снабжена системой подачи пара для активации угля и соединена газоотводной трубой с топочным пространством. Первая зона камеры охлаждения снабжена дополнительно нагревателем. Описан способ получения активированного угля, включающий пиролиз частиц древесины в неподвижном слое в бескислородной среде и активацию в движущемся слое водяным паром [54]. Пиролиз ведут при одновременном воздействии электропотенциала напряжением 15-53 В, а активацию – при одновременном воздействии электропотенциала напряжением 12-50 В. Эффективно используется фосфорная кислота при пиролизе древесины с целью получения активного угля. Выход активного угля – 38-47% при температуре пиролиза сосны 400-800 °С [52]. Фосфорная кислота входит также в состав активирующего агента при получении гранулированного плотного активированного угля из лигноцеллюлозных материалов [53]. Для этого щепу, опилки и другое волокнистое сырье перемешивают с активирующим агентом, содержащем H_3PO_4 и $ZnCl_2$. После сушки при температуре 185 °С к смеси добавляют лигносульфонаты, как связующее вещество, в отношении от 0,05 : 1 до 0,1 : 1 и распыляют на мелкие твердые частицы. Гранулы активируют при температуре 400-600 °С. Плотность угля 0,25-0,4 г/см³.

Применение древесного либо активированного угля в экологических целях для очистки сточных вод и газов хорошо известно и продолжает интенсивно изучаться. Исследован режим поглощения солей Cu , Zn , Cr^{6+} из сточных вод при прохождении через слой активированного угля (АУ). Опыты проведены при pH 2-4. Начальные концентрации: Cu – 9,5-10 мг/л; Zn – 8,8-10, Cr^{6+} – 3,84 мг/л. В присутствии Cr^{6+} достигнута степень извлечения Cu 73-100%. Удаление Zn в присутствии Cu 21-48%. Определены оптимальные режимы очистки стоков [52]. Предложено использование активированного угля для поглощения лигнина и таннина из фильтратов завода сульфатной целлюлозы [55]. Применен фильтр с загрузкой из мелкозернистого активированного угля с частицами диаметром 70 мкм. Опыты проведены при pH 2, 4, 5, 7, 8,5 и 11. При обработке в течение 200 мин степень поглощения лигнина 90, таннина – 75. Способ предложен для обесцвечивания фильтратов в цехах промывки и отбелки целлюлозы. Для улучшения биологической очистки сточных вод производства сульфатной целлюлозы используется добавка порошкообразного активированного угля [56].

При обработке сточных вод производства сульфатной целлюлозы порошкообразным активированным углем 0,5-1 г/л достигнуто снижение ХПК на 85%. Уменьшена токсичность сточных вод. Содержание

абсорбируемых органических соединений, содержащих галогены, уменьшено до норматива – 0,8 кг/т. Оптимальная продолжительность очистки сточных вод 11,5-36,5 ч. Разработано применение древесного угля для очистки газов от окислов азота [57]. Древесный уголь приготовлен из опилок теучи при температуре 1000-1400 °С в электрической печи. Содержание NO в газах после 40-60 мин фильтрации через слой древесного угля снижено с 88-96 до 25-50 мг/м³. За счет добавки к древесному углю окисла металла увеличена степень очистки газов.

Список литературы

1. Кинле Х., Базер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л., 1984. 215 с.
2. Будницкий Г.А., Матвеев В.С., Казаков М.Е. // Хим. волокна. 1993. № 5. С. 19-22.
3. Kumar M., Gupta R.C. // Energy Sources. 1998. V. 20, № 7. P. 575-589.
4. Протасов А.В., Козлова В.Л., Азаров В.И., Пиялкин В.Н. // Науч.тр. Моск. гос. ун-та леса. 1995. № 227. С. 73-78.
5. Юдкевич Ю.Д., Иванов А.С. // Изв. Санкт-Петербург. лесотехн. акад., 1995. № 3. С. 112-117.
6. Богданович Н.И., Цаплина С.А., Кузнецова Л.Н. // 2-е совещание лесохимия и органический синтез. Сыктывкар. 1996. С. 115.
7. Самойлова Н.А. // 3-я Респ. конф. по интенсиф. нефтехим. процессов “Нефтехимия-94”: Тез. докл. Нижнекамск, 1994. С. 176-177.
8. Юрьев Ю.Л., Ничков Н.А. // Гидролизная и лесохимическая пром-сть. 1991. № 8. С. 10.
9. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., 1984. 512 с.
10. Богданович Н.И., Добеле Г.В., Кузнецова Л.Н., Цаплина С.А. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал. 1998. № 2-3. С. 153-166.
11. Пат. 1440875 (РФ). Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Яновский Д.В. Оpubл. 30.11.88. БИ № 44.
12. Пат. 1663009 (РФ). Иванченко А.В., Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л. Оpubл. 15.07.91. БИ № 26.
13. Пат. 2051096 (РФ). Щипко М.Л., Янголов О.В., Кузнецов Б.Н. Оpubл. 27.12.95. БИ № 36.
14. Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Еремина А.О., Головина В.В., Рудковский А.В. // Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов (инновационный и инвестиционный потенциалы): Материалы Второй Всерос. науч.-практ. конф. с международным участием. Ч. 1. Красноярск, 2000. С. 292.
15. А.с. 118097 СССР. Симкин Ю.Я., Петров В.С., Иванченко А.В. Оpubл. 30.10.85. БИ № 40.
16. А.с. 1432002 СССР. Петров В.С., Симкин Ю.Я. Оpubл. 23.10.88. БИ № 39.
17. А.с. 1271560 СССР. Симкин Ю.Я., Петров В.С., Иванченко А.В. Оpubл. 23.11.86. БИ № 43.
18. Пат. 2039078 РФ. Петров В.С. Оpubл. 09.07.95. БИ № 43.
19. Щекотова И.А., Ивахнюк Г.К. // ЖПХ 1996. 69, № 6. С. 1050-1052.
20. Пат. 2042704 Россия. Лебедев Е.А., Сенников Л.К., Лисов В.И. Оpubл. 27.08.95. БИ № 24.
21. Кононов Г.Н., Мазитов Л.А., Климов В.О. // Науч. тр. Моск. гос. ун-та леса. 1994. № 273. С. 61-65.
22. Петров В.С., Симкин Ю.Я., Крылова О.К. // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. Т. 4. № 4-5. С. 389-394.
23. Олонцев В.Ф. // Хим. пром. 1998. № 1. С. 8-12.
24. Богданович Н.И. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал 1998. № 2-3. С. 120-132.
25. Цыганов Е.А., Рык В.А., Глушанков С.Л. и др. // Термическая переработка древесины и ее компонентов: Тез. докл. конф. 1-3 июня 1988. Красноярск, 1988. С. 65-66.
26. Симкин Ю.Я., Петров В.С. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал. 1997. № 4. С. 63-67.
27. Петров Е.В., Григорьев Л.Н., Черкашин А.Г., Буренина Т.И. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал. 1996. № 1-2. С. 86-93.
28. Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. // Carbon 94, Granada, 3-8, July, 1994: Extend. Abstr. and Programme. Cranada, 1994. P. 444-445.
29. Пат. 2044028 Россия. Андреев Ю.В. Оpubл. 20.09.95. БИ № 26.

30. Сталюгие В.В., Кондратенко Б.М., Дудкин Б.Н., Любитова С.Г. Мордованюк С.А. // Тр. Коми науч. центра УрО РАН. 1993. № 129. С. 113-119.
31. Dobele G., Bogdanovich N., Dizhbite T. et al. Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry. Pergamon-Oxford. 1994. Vol. 3. P. 1848-1852.
32. Шевченко Р.С., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Добеле Г.В. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал 1999. № 2-3. С. 142-150.
33. Yang Chaolong, Wu Jinyuan // Gaofenzi xuebao=Acta polym. sin. 1998. №1. P. 43-47.
34. Богданович Н.И. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал. 1997. №4. С. 92-96.
35. Osadchaya T., Dobele G., Dogdanovich et. al. // Power Production from biomass with Special Emphasis on Gasification and Pyrolysis-Finland ESPOO. 1996. P. 295-299.
36. Пат. 2036949 Россия. Евсеев О.Д., Смородин С.Н., Волков А.Д. Оpubл. 09.06.95. БИ № 16.
37. Zhou S., Yang R. // Acta sci. circumstantial. 1993. 13. N 2. P. 250-254.
38. Меламед Ц.Э., Ахмина Е.И., Васильев Н.И., Грицай М.В., Рябов Н.Б. // Хим. перераб. древесины. Спб. 1992. С. 7-9.
39. Емец Л.В., Левит Р.М., Струкова И.М., Данилова Е.Я., Кынин А.Т. // Химические волокна. 1996. № 6. С. 20-31.
40. Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M. // J. Chem. Technol and Biotechnol. 1998. 72, 3. P. 255-263.
41. Петров В.С., Поборончук Т.Н. // 3-й Междунар. симп. "Каталитические превращения угля", посвящ. памяти Г.К. Борескова, Новосибирск. 10-13 июля. 1997: Сб. тр. ч. 2. Новосибирск, 1997. С. 325-326.
42. Gu Ruisheng, Gu Kelong, Zhang Tianjian // Chem. and Ind. forest Prod. 18, 2. P. 11.
43. Блинов Е.Л., Иванов А.С., Кузнецова Е.М., Юдкевич Ю.Д. // Изв. С.-Петербург. лесотехн. акад. 1997. №5. С. 87-92.
44. Пат. 2104926 Россия. Роденков В.П., Столяров В.Ф., Турбин В.В., Воробьев Е.А., Коновалов Н.М., Антонов А.Н. Оpubл. 20.02.98. БИ № 5.
45. Пат. 2115689 Россия. Юдкевич Ю.Д., Иванов А.С., Свиринов Л.В. Оpubл. 20.07.98 БИ № 20.
46. Пат. 2105034 Россия. Антоненко В.Ф., Попов В.Т. Оpubл. 20.02.98. БИ № 5.
47. Азаров В.И., Кононов Г.Н. // Науч. тр. Моск. гос. ун-та леса. 1995. № 227. С. 27-32.
48. Пат. 2045568 Россия. Бычев М.Н., Бычева Ж.В., Бычев З.М. Оpubл. 10.10.95. БИ № 28.
49. Пат. 2046816 Россия. Альтшулер Е.Б., Левинсон В.Г., Константинов А.П. Оpubл. 27.10.95 БИ № 30.
50. Пат. 2108361 Россия. Шварцман А.Я., Еремин В.П. Оpubл. 10.04.98. БИ № 10.
51. Пат. 2077480 Россия. Ивахнюк Г.К., Бабкин О.Э., Шевченко А.О., Глухарев Н.Ф., Левинсон В.Г., Штабной В.А. Оpubл. 20.04.97. БИ № 11.
52. Hu Shuyi, Huang Bizhong, Lin Qimo // Chem. and Ind. forest Prod. 1998. V. 18, №2. P. 53-58.
53. Пат. 5538932 США. Yan Zhiquan Q., McCue John C., Tolles E.D. Оpubл. 27.07.96.
54. Покровская Е.Н., Никифорова Т.П., Маковский Ю.А. // 1-я Всерос. конф. по полимерным материалам пониженной горючести: Тез. докл. Волгоград. 1995. С. 105-107.
55. Mohan S. Venkata, Karthi Keyan J. // Environ. Pollut. 1997. 97. N 1-2. P. 183-187.
56. Narbaitz R.M., Droste R.L., Fernandes L., Kennedy K.J., Ball D. // Water Scvi and Technol. 1997. 35. №2-3. P. 283-290.
57. Furutsuka Takeshi, Hata Toshimitsu, Imamura Yaji, Ishihara Shigehisa // Wood Res. 1997. №84. P. 46-49.

Поступило в редакцию 18 августа 2000 года