

ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ ПИРОЛИЗА И АКТИВАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ КРИСТАЛЛИТОВ УГЛЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

Ю.Я. Симкин, И.Н. Беседина

ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет»
660049 Красноярск, пр.Мира, 82; e mail: simkin Yurii51@mail.ru

Методами рентгенографии изучено влияние скоростей пиролиза, размеров древесины и обгаров углей в процессе активации водяным паром на формирование кристаллитов углей из лесосечных отходов и брикетированных отходов сухой окорки лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.). Лесосечные отходы размерами 10 и 35 мм пиролизировались со скоростями нагрева 2 и 10 град/мин и активировались водяным паром при температуре 850 °С. Обгар углей из брикетов при активировании составлял 15, 30 и 50 %. Рентгеноструктурный анализ образцов углей проводился на приборе «Дрон-2».

Выявлено, что увеличение скоростей пиролиза древесины в 5 раз и размеров древесины в 3,5 раза, снижает образование в структуре углей аморфного и мелкокристаллического углерода и повышает соответственно в 3,6 и 4,5 раза доступность адсорбционной поверхности древесных углей. Использование в процессе пиролиза крупной древесины и медленных скоростей пиролиза способствует образованию в структуре активных углей кристаллитов больших диаметров. С повышением степеней обгаров в структуре углей увеличиваются среднестатистические размеры кристаллитов и снижаются их межплоскостные расстояния.

Ключевые слова: брикеты, отходы лиственницы, древесный активный уголь, кристаллиты

During this research there were studied using the radiographic analysis how do the thermal decomposition reaction rate, proportion of a piece of wood and scorch degree of a piece of coal during water steam activation affect on coal's crystallite forming process. In turn one sort of analyzed coal was made from woodcutting area waste products and another one made from pelleted dry debarking Siberian larch (*Larix sibirica* Ledeb.) waste products. Woodcutting area waste products of two types (10 millimeters height, diameter 10 millimeters and 35 millimeters height, diameter 35 millimeters) were pyrolyzed with a heat rates 2 and 10 degrees per minute. After that they were activated under condition of 850 degrees Celsius. Coal made from pellets was for 15, 30 and 50 percent. The radiographic analysis of that sorts of coal was carried out using «Dron-2» device.

It was detected that increasing of thermal decomposition reaction rate for 5 times and wood proportions for 3,5 times leads to reduction of noncrystalline and fine-crystalline carbon forming inside of coal composition. Also it leads to increasing of charcoal's adsorptive surface accessibility for 3,6 and 4,5 times appropriately. Using for thermal decomposition process large pieces of wood and slow reaction rate facilitates large-diameter crystallite forming inside of absorbent carbon structure. Along with rising of coal scorch extent there were enlarged crystallite's typical proportions and reduced its specific surface and interplanar spacing.

Key words: pellet, dry debarking waste products

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционные свойства активных углей определяются их внутренним строением, которое включает пористую структуру и строение самого углеродного скелета. Первичная пористая структура древесных углей, сформировавшаяся в период пиролиза на основе морфологического строения исходного древесного сырья, представляет собой систему полостей нанометровых размеров, расположенных в углеродном скелете (Бутырин, 1976; Фенелонов, 1995). Углеродное строение древесных углей включает аморфные формы углерода, содержащиеся в порах остатки смолистых веществ и малоорганизованные формы углерода (турбостратную структуру кристаллитов), стремящихся с повышением температур к образованию упорядоченных кристаллов графита. Наиболее важную роль в организации пористой структуры активных углей, выполняющих участки кристаллитного углерода, размеры которых определяют размеры микропор, а удельная адсорбционная поверхность углей определяется доступной удельной поверхностью кристаллитов (Дубинин, 1955; Иванова, Волощук, Вартапетян, 1995). Чем меньше размеры кристаллитов, тем больше их поверхность, чем

меньше аморфного углерода, тем доступнее поверхность кристаллитов. После пиролиза древесины входные поры многих пор закрыты плёнкой из аморфного углерода, образовавшейся при разложении части смолистых веществ (Бутырин, 1976; Бронзов, Уткин, Кислицын, 1979). В дальнейшем при повышении температуры углей до температуры активирования в углеродном скелете происходит накопление и структурирование организованного углерода, а при активировании газообразными агентами первичная пористая структура освобождается от остатков смолистых веществ и закрывающей поры углеродной плёнки. С увеличением степени активирования углей (обгара) выгорает часть углеродного скелета, в котором образуется вторичная пористая структура, за счёт которой возрастает адсорбционная поверхность углей и улучшаются их адсорбционные свойства. На образование вторичной пористой структуры, особенно на строение адсорбирующих микро- и мезопор, влияют размеры выгорающих кристаллитов углерода, формирование которых зависит от условий получения углей и сорбентов. В связи с этим представляло интерес выяснить влияние на формирование кристаллитов параметров пиролиза древесины и активации углей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях участвовали угли, полученные из лесосечных отходов и брикетов отходов сухой окорки лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.). Брикеты диаметром 37 мм и высотой 25 мм были получены из отходов сухой окорки лиственницы влажностью 12 % на лабораторном прессе ГСМ-50 под давлением прессования 100 МПа. Пиролиз сырья и активация углей водяным паром осуществлялись в лабораторных ретортах при температуре 850 °С.

Лесосечные отходы размерами 10 и 35 мм пиролизировались со скоростями нагрева 2 и 10 град/мин, полученные угли активировались с расходом водяного пара 0,25 г/г абсолютно сухой древесины в течение одного часа. Уголь из брикетов активировался водяным паром до обгаров 15, 30 и 50 %. Рентгеноструктурный анализ образцов углей проводился по

методике (Солдатенко, 1980) на приборе «Дрон-2». Среднестатистические размеры кристаллитов рассчитывались по ширине дифракционных максимумов, по формуле Селякова-Шерера (Соседов, 1975), межплоскостные расстояния - по положению максимума полосы (002) (Гиллер, 1966), рентгенографическая площадь - по уравнению Дубинина М.М. (Бутырин, 1976; Дубинин, 1983). Для определения удельной поверхности углей использовался метод тепловой десорбции аргона (Буянова, Карнаухов, Алабушев, 1978).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из результатов, приведенных в таблице 1, наибольшее влияние на диаметр кристаллитов, рентгенографическую удельную поверхность и рентгенографическую плотность углей оказывают размеры древесины и скорости нагрева при её пиролизе.

Таблица 1 – Влияние факторов пиролиза и активации на рентгенографическую структуру древесных и активных углей

Наименование параметров	Номера опытов		
	1*	2**	3***
Древесные угли			
Межплоскостные расстояния d_{002} , нм	0,389	0,389	0,390
Высота кристаллитов, L_c , нм	0,99	1,05	1,03
Диаметр кристаллитов, L_a , нм	2,74	3,11	2,69
Боковая поверхность кристаллитов, m^2/g	747	666	763
Поверхность оснований кристаллитов, m^2/g	1023	1023	1112
Рентгенографическая удельная поверхность, m^2/g	1770	1689	1875
Удельная поверхность по тепловой десорбции аргона, S_{vd} , m^2/g	128	435	30
Доступность адсорбционной поверхности, %	7,2	25,8	1,6
Истинная плотность рентгенографическая, $d_{ист}^p$	1950	1950	1950
Активные угли			
Межплоскостные расстояния, нм	0,392	0,392	0,391
Высота кристаллитов, L_c , нм	1,02	1,04	1,03
Диаметр кристаллитов, L_a , нм	2,78	3,11	3,84
Боковая поверхность кристаллитов, S_b , m^2/g	742	659	536
Поверхность оснований кристаллитов, m^2/g	1012	992	998
Рентгенографическая удельная поверхность, S_p , m^2/g	1754	1651	1534
Истинная плотность рентгенографическая, $d_{ист}$, $кг/м^3$	1938	1938	1945

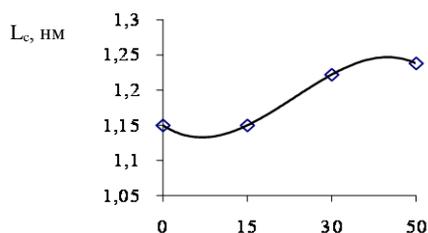
Примечание: 1* - угли получены из древесины размерами 10 мм со скоростью нагрева 10 град/мин; 2** - угли получены из древесины размерами 35 мм со скоростью нагрева 10 град/мин; 3*** - угли получены из древесины размерами 10 мм со скоростью нагрева 2 град/мин

Наименее подвержена изменениям высота кристаллитов. Небольшое увеличение межплоскостных расстояний и снижение рентгенографических плотностей активных углей в сравнении с древесными свидетельствует о разрыхляющем эффекте водяного пара в период активирования углей.

У всех активных углей в сравнении с древесными более низкие значения рентгенографических удельных поверхностей, которое объясняется выгоранием при активации обладающего большой поверхностью и поэтому наиболее реакционно-способного мелкокристаллитного углерода. Наибольшее количество такого углерода образуется из аморфного при медленных скоростях пиролиза древесины. С повышением скоростей нагрева увеличивается количество смолистых веществ, удаляемых вместе с парогАЗами пиролиза, и меньше их задерживается на поверхности угля, превраща-

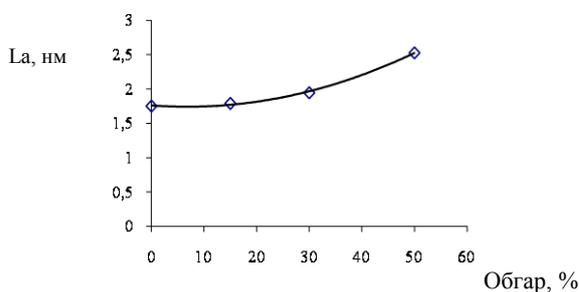
ясь затем в аморфный углерод. Наибольшее содержание такого углерода можно отметить у древесного угля 3*** полученного со скоростями нагрева в 5 раз меньшими, чем угли 1* и 2**, что отражается на его пониженной в 4,5 раза относительно угля 1* доступности адсорбционной поверхности. В результате его выгорания при активировании водяным паром у активного угля 3*** по данным рентгенографии резко возрастает среднестатистический диаметр кристаллитов, за счёт более крупных оставшихся в углеродном скелете и снижается рентгенографическая поверхность. Медленные скорости пиролиза увеличивают продолжительность формирования углеродных сеток основного углеродного скелета, что приводит к повышенным значениям диаметров кристаллитов, наблюдаемых у активного угля 3*** относительно углей 1* и 2**. Развивающиеся высокие давления внутри пиролизуемого крупного куска древесины

из-за затруднённости быстрого выхода парогазов пиролиза наружу способствуют образованию кристаллитов больших размеров углей 2** относительно углей 1*. Внутренние высокие давления крупного куска увеличивают скорости движения парогазов пиролиза по транспортной системе из центральных слоёв наружу, препятствуют отложениям смолистых веществ и аморфного пироуглерода в порах, повышая тем самым доступность адсорбционной поверхности угля 2** относительно угля 1* в 3,6 раза. В процессе прогрессирующей активации водяной пар в первую очередь взаимодействует с менее упорядоченной частью



Обгар, %

Рисунок 1 - График зависимости высоты кристаллитов L_c от степени обгара



Обгар, %

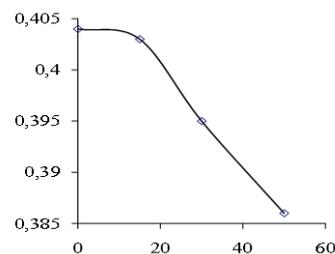
Рисунок 3 - График зависимости диаметра кристаллитов L_a от степени обгара

Приведённые результаты показывают, что с увеличением обгара в процессе активирования в интервале обгаров 15 – 30 % в первую очередь выгорает аморфный углерод освобождая первичную пористую структуру, обусловленную особенностями строения исходного сырья.

Кроме того, здесь же выгорает часть слабо упорядоченного углерода в виде мелких кристаллитов, что способствует образованию, в основном, мелких пор с размерами менее 2 нм согласно размерам этих кристаллитов.

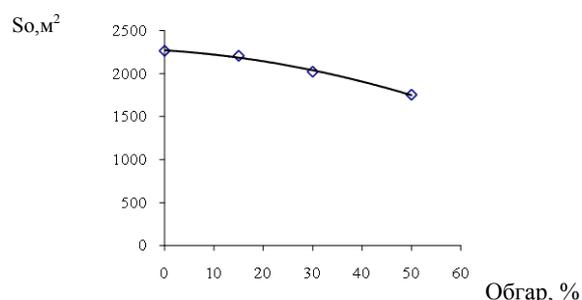
На втором этапе активирования при обгарах 30 – 50 % образование более крупных пор (Плавник, Дубинин, 1966) может происходить за счёт выгорания в углеродном скелете кристаллитов размерами L_c – 1,22-1,24 нм и L_a – 2,0-2,5 нм. Таким образом, изменение параметров пиролиза древесины совместно со степенью активирования углей непосредственно оказывают влияние на размеры кристаллитов и адсорбирующих

углерода - мелкими кристаллитами, обладающими более высокой реакционной удельной поверхностью и имеющими большие межплоскостные расстояния. Их выгорание приводит к увеличению вклада в рентгеновские рефлексы более упорядоченных и имеющих большие размеры и меньшие межплоскостные расстояния кристаллитов. В связи с этим в процессе расчётной обработки рентгенографических показателей с увеличением степени обгара углей выявляется рост среднестатистических диаметров и высот кристаллитов, снижение удельных поверхностей кристаллитов и их межплоскостных расстояний (рис. 1-4).



Обгар, %

Рисунок 2 - График зависимости межплоскостного расстояния d_{002} от степени обгара



Обгар, %

Рисунок 4 - График зависимости рентгенографической удельной поверхности S_o от степени обгара

пор активных углей.

ВЫВОДЫ

1. Выявлено, что увеличение скоростей пиролиза древесины в 5 раз и размеров древесины в 3,5 раза, снижают образование в структуре углей аморфного и мелкокристаллического углерода и повышают соответственно в 3,6 и 4,5 раза доступность адсорбционной поверхности углей.

2. Использование в процессе пиролиза крупной древесины и медленных скоростей пиролиза способствуют образованию в структуре активных углей кристаллитов больших диаметров.

3. С повышением степеней обгаров углей в первую очередь выгорает аморфный и мелкокристаллический углерод, что приводит к увеличению среднестатистических размеров кристаллитов, снижению их удельных поверхностей и межплоскостных расстояний.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Бронзов, О.В. Получение, основные свойства и области применения древесного угля [Текст] / О.В.Бронзов, Г.К.Уткин, А.Н. Кислицын. - М.: Лесн. пром-сть, 1979. - 137 с.
- Бутырин, Г.М. Высокопористые углеродные материалы [Текст] / Г.М. Бутырин. - М.: Химия, 1976. - 192 с.
- Буянова, Н.Е. Определение удельной поверхности дисперсных и пористых материалов [Текст] / Н.Е.Буянова, А.П.Карнаухов, Ю.А.Алабужев. - Новосибирск: Ин-т катализа, 1978. - 74с.
- Гиллер, Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний [Текст] / Я.Л. Гиллер. - Т.2. - М.: Недра, 1966. - 360 с.
- Дубинин, М.М. Исследование пористой структуры активных углей комплексными методами [Текст] / М.М. Дубинин // Успехи химии. - 1955. - № 24. - С. 3-8.
- Дубинин, М.М. Современное состояние вопроса об удельной поверхности адсорбентов [Текст] / М.М.Дубинин // Известия АН СССР. Сер. хим. - 1983. - № 4. - С. 738-750.
- Иванова, Т.Н. Соотношение между кристаллической структурой углеродных адсорбентов [Текст] / Т.Н.Иванова, А.М. Волощук, Р.Ш. Вартапетян // Известия АН СССР. Сер. хим. - 1995. - №11. - С. 2159-2162.
- Плавник, Г.М. Исследование активных углей из сахарозы методами адсорбции и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [Текст] / Г.М.Плавник, М.М.Дубинин. - Известия АН СССР. Сер. хим. - 1966. - № 4. - С.28.
- Свойства конструкционных материалов на основе углерода : справочник / под ред.
- Солдатенко, Е.М. Метод съемки рентгенодифрактограмм углеродистых веществ [Текст] / Е.М.Солдатенко, Н.А.Валтерс // Заводская лаборатория. - 1980. - № 12. - С. 1118-1120.
- Соседова В.П.. - М.: Металлургия, 1975. - 336 с.
- Фенелонов, В.Б. Пористый углерод [Текст] / В.Б. Фенелонов - Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995. - 518 с.

Поступила в редакцию 25 сентября 2009 г.
Принята к печати 13 октября 2010 г.