

УДК 665.7.032.54: 661.183.2  
DOI: 10.17223/24135542/22/3

**А.В. Рудковский, А.О. Еремина, О.П. Таран**

*Институт химии и химической технологии СО РАН  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия)*

## **Брикетированные углеродные сорбенты на основе коры пихты сибирской и древесного пека**

*Для производства гранулированных и брикетированных активных древесных углей в качестве связующего применяется каменноугольный пек. В настоящее время наблюдается нарастающий дефицит каменноугольного пека, и поиск более дешевого и доступного связующего для получения брикетированных активных древесных углей является актуальной задачей.*

*В данной работе проведено исследование процесса получения брикетированных сорбентов из коры пихты сибирской, пиролизованной при 450°C, с древесным пеком в качестве связующего. Определены условия получения прочного брикетированного активного древесного угля с хорошими сорбционными характеристиками. Исследовано влияние предварительной парогазовой активации карбонизата коры пихты на свойства брикетированных углей. Установлено, что оптимальное содержание древесного пека в исходной смеси составляет 50 мас. %. При давлении прессования не менее 20 МПа брикеты имеют максимальную прочность на истирание (до 91%) и хорошие сорбционные характеристики.*

*Показано, что брикеты на основе пиролизованной коры имеют хорошие адсорбционные характеристики по бензолу (статическая емкость по бензолу достигает 148 г/л, динамическая емкость достигает 135 г/л), по своим характеристикам соответствуют техническим требованиям для регенерационных углей АРТ, АРТ-2 и АР-3 и могут быть применены для регенерации растворителей, извлечения бензина из природного газа и очистки воздуха от органических растворителей. Экспериментально построены изотермы адсорбции бензола. Вид изотерм характерен для пористых углеродных материалов с развитой мезопористой структурой.*

*Брикеты, полученные из пиролизованной активированной коры пихты, характеризуются насыпной плотностью 560 г/дм<sup>3</sup>, удельной адсорбционной активностью по йоду 42%, а по абсолютной адсорбционной способности по йоду несколько превышают промышленные активные угли марок БАУ-А, БАУ, ДАК (насыпная плотность 220–240 г/дм<sup>3</sup>, удельная активность по йоду – 60, 45, 30% соответственно). Брикеты из пиролизованной активированной коры пихты могут заменить промышленные активные угли марок БАУ-А, БАУ, ДАК в процессах адсорбции со стационарным слоем.*

**Ключевые слова:** *кора пихты, древесный пек, брикетированные сорбенты, пиролиз, изотерма адсорбции бензола*

### **Введение**

В последнее время повышенное внимание уделяется вопросам экологической безопасности промышленных предприятий. В связи с этим разра-

ботка комплексных безотходных технологий переработки древесины для лесной и лесоперерабатывающей промышленности приобретает большое значение [1–3].

Основными отходами лесоперерабатывающих предприятий являются окорки древесины, опилки и мелкая щепа. В основном эти отходы либо сжигаются в энергетических котлах, либо складываются на открытых полигонах, что ухудшает экологическую обстановку. При этом в настоящее время существует дефицит отечественных сорбционных материалов для очистки промышленных выбросов [4], и отходы лесоперерабатывающей промышленности могут служить сырьем для производства углеродных сорбционных материалов.

В литературе имеются работы, направленные на разработку процессов комплексной безотходной переработки коры древесины хвойных пород. Заключительным этапом таких процессов является пиролитическая переработка твердых остатков после экстракции размолотой коры [5]. Значительную часть размолотой коры составляют фракции диаметром 2 мм и менее. Например, А.В. Рудковский и соавт. [6] приводят данные по размолу коры лиственницы на дезинтеграторе, где доля коры размером 2 мм и менее составляет 61,6 мас. %. Пиролитическая переработка частиц такого размера традиционными методами, такими как пиролиз в стационарном слое или во вращающихся печах, затруднена. Однако переработка возможна в щелевидных ретортах или в печах с псевдооживленным слоем [7]. При использовании таких методов получают углеродные сорбенты, которые, как показали А.О. Еремина и соавт. [8], по своим сорбционным характеристикам превосходят промышленный активный уголь марки БАУ и могут заменить его в некоторых технологиях очистки промышленных стоков. Однако получаемые сорбенты имеют низкую прочность и могут быть использованы только в порошкообразном виде. Существенным недостатком таких углей является невозможность их многократного применения.

Применять сорбенты только в одном цикле сорбции нерационально, поэтому выгоднее использовать их в качестве исходного сырья для получения формованных, гранулированных и брикетированных активных углей. Традиционным связующим в технологиях формования, гранулирования и брикетирования выступает каменноугольный пек [4, 9]. Однако каменноугольные пеки весьма востребованы для нужд алюминиевой промышленности, и в настоящее время наблюдается их нарастающий дефицит (см., напр.: [10]). Поэтому целесообразно рассмотреть возможность получения брикетированных сорбентов с использованием менее дефицитного связующего. В качестве такого связующего может выступать древесный пек.

Цель данной работы – получение брикетированных сорбентов из коры пихты сибирской с древесным пеком в качестве связующего, определение их основных физических и сорбционных характеристик, а также определение предполагаемой области применения.

### **Экспериментальная часть**

Кору пихты сибирской (*Abies sibirica* Ledeb.) отбирали на лесоперерабатывающих предприятиях в окрестностях Красноярска из свежих (не более 3 дней) отходов окорки древесины. Далее кору высушивали до воздушно-сухого состояния и измельчали на дезинтеграторе Nossen 8255 с размером сита 6 мм, классифицировали при помощи стандартного набора сит и отбирали фракцию коры с размером зерен менее 2 мм.

Получение брикетированных сорбентов из коры пихты осуществляли в два этапа. На первом этапе проводили пиролиз исходной коры. Далее активировали полученный уголь-сырец водяным паром. Полученные образцы углей – кора пиролизованная (КП) и кора пиролизованная активированная (КПА) – служили исходным материалом для получения брикетированных углей. На втором этапе проводили брикетирование углей.

**Получение активного угля из коры пихты сибирской.** Исходный уголь-сырец (образец КП) получали описанным далее способом. Отобранную фракцию коры размером зерна менее 2 мм подвергали пиролизу в реакторе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 78 мм, длиной 300 мм. Пиролиз коры проводили в атмосфере собственных летучих веществ с подъемом температуры до 450°C в течение часа и изотермической выдержкой при этой температуре 30 мин. Реактор охлаждали естественным путем до комнатной температуры и проводили разгрузку.

Далее для получения активированного угля (образец КПА) образец КП активировали водяным паром в том же реакторе при температуре 800°C в течение 30 мин.

**Древесная смола и древесный пек.** Древесную смолу получали из древесины осины обыкновенной (*Populus tremula* L.). Предварительно проводили пиролиз древесины осины в стальном реакторе при температуре 450°C. Смолу пиролиза собирали. Затем отделяли фракцию смолы с температурой кипения выше 250°C. После охлаждения она затвердевала и превращалась в твердый древесный пек. Древесная смола и древесный пек в дальнейшем были использованы в качестве связующего при получении брикетов.

**Получение брикетированных активных углей.** Брикетирование древесных углей КП и КПА проводили по описанной ниже методике. Для брикетирования полученные образцы угля-сырца (КП) и активированного угля (КПА) из коры пихты измельчали до частиц с размером менее 0,1 мм; древесный пек также измельчали до частиц с размером менее 0,1 мм. Готовили смесь древесного пека (смолы) и древесного угля в заданных пропорциях (от 30/70 до 80/20), помещали в пресс-форму и нагревали в сушильном шкафу до 120°C. Нагретую пресс-форму помещали в ручной гидравлический пресс и прессовали под давлением 20 МПа. Далее пресс-форму охлаждали до комнатной температуры и извлекали готовый брикет. Брикет имел цилиндрическую форму с диаметром 14 мм и высотой 13 мм. Затем полученные брикеты закаливали в том же реакторе при температуре 400°C

в токе азота в течение 2 ч (скорость подъема температуры составляла 1,1 °С/мин, время нагрева до заданной температуры 6 ч). Далее также в токе азота увеличивали температуру прокаливания до 800°С (скорость подъема температуры 7 °С/мин), выдерживали брикеты при данной температуре 30 мин. Активацию образцов брикетов проводили в том же реакторе при температуре 800°С водяным паром в течение 5 мин (для некоторых образцов 15 мин) без разгрузки прокаленных брикетов. После прокаливания (или активации) реактор охлаждали естественным путем до комнатной температуры и разгружали (образец брикетированная кора пиролизованная (БКП)). Так же получали образцы брикетированных активированных углей (образец брикетированная кора пиролизованная активированная (БКПА)).

По описанной выше методике были наработаны две серии опытных партий образцов в количествах, достаточных для проведения анализов. В первой серии брикетированных углей в качестве основы была использована кора пиролизованная КП. Во второй серии – кора пиролизованная активированная КПА.

Схемы термической обработки брикетов представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

**Схема термической обработки брикетов на основе коры пиролизованной (КП)**

Операция*	Продолжительность обработки, мин	Образцы брикетов		
		БКП-1	БКП-2	БКП-2а
Прокаливание, 400°С	120	+	+	+
Прокаливание, 800°С	30	–	+	+
Активация водяным паром, 800°С	5 (15)	–	–	+

\* Операции выполнялись последовательно, сверху вниз.

Таблица 2

**Схема термической обработки брикетов на основе коры пиролизованной активированной (КПА)**

Операция	Продолжительность обработки, мин	Образцы брикетов		
		БКПА-1	БКПА-2	БКПА-2а
Прокаливание, 400°С	120	+	+	+
Прокаливание, 800°С	30	–	+	+
Активация водяным паром, 800°С	5 (15)	–	–	+

Определение физико-химических и адсорбционных свойств полученных активных углей и брикетов (влажность, зольность, насыпная плотность, суммарный объем пор по воде, адсорбционная активность по йоду) проводили по общепринятым методикам, описанным в ГОСТ 6217–74 и [11]. Прочность брикетов на истирание (МИС 60–8), а также их статическую и динамическую адсорбционную емкость по бензолу определяли по [11, 12].

## Результаты и обсуждение

**Гранулометрический состав коры пихты после размола на дезинтеграторе.** Гранулометрический состав коры пихты после размола на дезинтеграторе представлен на рис. 1.

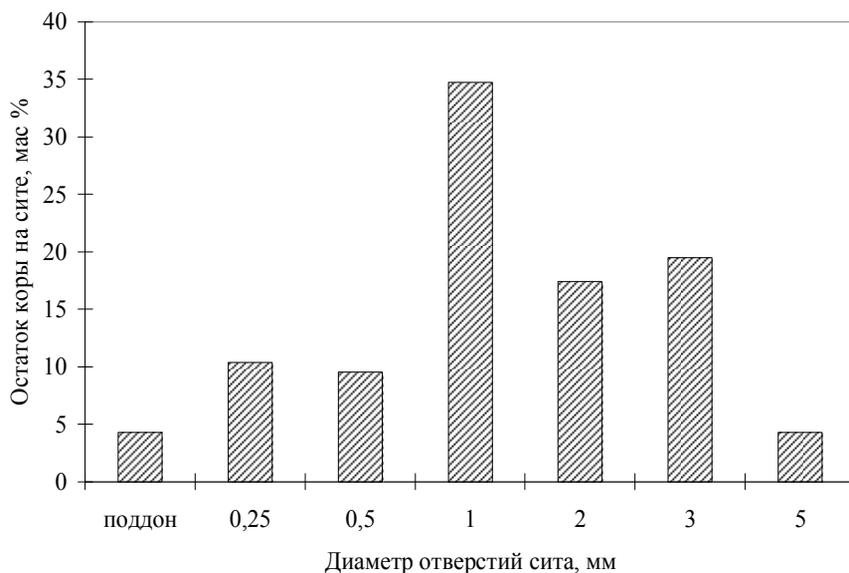


Рис. 1. Гранулометрический состав коры пихты после размола на дезинтеграторе

Из представленных данных следует, что основная фракция коры пихты (76,2 мас. %) состоит из частиц размером 2 мм и менее. Аналогичные результаты были получены авторами работы [6] для коры лиственницы.

**Активные угли из коры пихты.** По методикам, описанным в экспериментальной части, получено два образца активных углей. Характеристики полученных углей приведены в табл. 3.

Таблица 3

### Основные свойства пористых углеродных материалов из коры пихты

Показатели	Пористые углеродные материалы	
	Кора пихты пиролизованная (КП)	Кора пихты пиролизованная активированная (КПА)
Обгар, мас. %	70	60
Выход, мас. %	30	40 (12*)
Влажность, мас. %	1	1
Зольность, мас. %	10	16
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	178	168
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	0,8	1,85
Адсорбционная активность по йоду, %	9	82

\* По отношению к исходной коре.

Представленные в табл. 3 данные свидетельствуют, что пиролизованная кора пихты имеет высокую зольность (10 мас. %), низкую сорбционную активность по йоду (9%) и насыпную плотность 178 г/дм<sup>3</sup>. После активации зольность полученной активированной коры пихты повышается до 16 мас. %, сорбционная активность по йоду повышается до 82%, насыпная плотность составляет 168 г/дм<sup>3</sup>.

Несмотря на высокую активность по йоду активный уголь из коры пихты КПА не отвечает требованиям ГОСТ 6217–74 на активный древесный уголь марки БАУ по показателям зольности (16 мас. % против 8 мас. % в ГОСТе) и насыпной плотности (168 г/дм<sup>3</sup> против 240 г/дм<sup>3</sup> в ГОСТе), поэтому непосредственная замена угля марки БАУ на уголь из коры пихты невозможна.

**Брикетированные угли из коры пихты со связующим на основе древесной смолы.** Исследования по брикетированию древесной угольной пыли из коры пихты с древесной смолой пиролиза в качестве связующего не привели к положительному результату. Однако в литературе известен способ получения гранулированных активных углей марки АГ-5 (прочность на истирание 74,6%; динамическая активность по бензолу 61 мин), где В.М. Мухин и В.Н. Клушин в качестве связующего применяли смесь каменноугольной и лесохимической смол, а также лесохимическую смолу [4]. Но, в отличие от нашего исследования, эти авторы для получения гранул активных углей использовали каменноугольную пыль.

При соотношении древесной смолы пиролиза и древесного угля из коры пихты менее 40/60 брикеты не формовались вообще. Превышение содержания смолы свыше 50 мас. % приводило к выдавливанию смолы из пресс-формы, при этом брикеты (после сушки) получались непрочными и рассыпались при небольшом усилии. Поэтому в дальнейшем в качестве связующего для получения брикетов использовали только древесный пек, выделенный из исходной древесной смолы пиролиза.

**Брикетированные угли из коры пихты со связующим на основе древесного пека.** Из полученных образцов пиролизованной коры пихты (неактивированного и активированного) получены брикеты. Результаты испытания прочности полученных образцов представлены в табл. 4.

Испытания показали, что при соотношении пек / уголь менее 50/50 мас. % брикеты имеют низкую прочность на истирание. При содержании пека в смеси до 50 мас. % брикеты имеют высокую прочность, но при этом у брикетов серии БКП происходило выдавливание угольно-пековой смеси из пресс-формы в виде пасты. Увеличение доли пека в шихте свыше 50 мас. % приводит к уменьшению вязкости смеси пек / уголь и, как следствие, к еще большему выдавливанию ее из пресс-формы. При содержании пека 70 мас. % и выше из пресс-формы выдавливается более половины загруженной массы.

Для брикетов серии БКПА выдавливание пасты из пресс-формы происходит, начиная с более высокого содержания пека – 60 мас. %. По-видимому, это вызвано тем, что часть пека проникает внутрь угольных частиц.

**Зависимость прочности на истирание брикетов и статической емкости по бензолу от доли пека в исходной смеси**

Образцы угольных брикетов	Прочность брикетов на истирание (%) при содержании пека, %						Статическая емкость по бензолу (мг/г) при содержании пека, %	
	30	40	50	60	70	80	50	60
БКП-1	50	60	95	92	70	65	199	150
БКП-2	50	62	91	90	60	58	249	237
БКП-2а	40	53	77	70	57	53	309	283
БКПА-1	53	57	83	78	67	60	94	86
БКПА-2	50	53	73	68	54	52	201	180
БКПА-2а	30	43	64	60	45	30	258	223

Наиболее высокая прочность брикетов на истирание отмечена для образцов, полученных при содержании пека в исходной смеси 50 и 60 мас. %. Результаты определения статической емкости по бензолу для вышеуказанных образцов приведены также в табл. 4. По величине статической емкости по бензолу образцы можно расположить в следующий ряд: БКПА-1 < БКП-1 < БКПА-2 < БКП-2 < БКПА-2а < БКП-2а. Данная тенденция сохраняется при содержании пека в исходной смеси, равном и 50, и 60 мас. %. Повышение содержания пека (от 50 до 60 мас. %) нецелесообразно, так как при этом не только сокращаются объемы коры, используемой для получения брикетов, но и пропорционально увеличиваются затраты на древесный пек, применяемый в качестве связующего. При содержании пека 50 мас. % образцы БКПА-1 и БКП-1 имеют высокую прочность на истирание (83,95%), но в то же время самые низкие показатели по величине статической емкости по бензолу (94, 199 мг/г соответственно). Поэтому для дальнейших исследований были выбраны образцы БКП-2, БКП-2а, БКПА-2, БКПА-2а (при содержании пека в смеси пек / древесный уголь 50 мас. %).

Характеристики выбранных брикетированных сорбентов приведены в табл. 5. Представленные данные показывают, что выход брикетов после прокаливания при температуре 400°C составляет (38,5 ± 0,5) мас. % для всех образцов. При прокаливании брикетов происходит уменьшение диаметра (до 11 мм) и высоты (до 12 мм) отдельного брикета. После активации водяным паром при температуре 800°C в течение 5 мин выход образца БКП-2а составил 17,9 мас. %, а выход образца БКПА-2а – 19,5 мас. % в расчете на массу исходных брикетов.

Брикетированные активные угли, представленные в табл. 5, имеют довольно низкую адсорбционную способность по йоду (13–42%). Прокаливание брикетов при 400°C приводит к выделению летучих веществ из пека и частичному открытию доступа к порам. Последующее за этим прокаливание при 800°C также способствует выделению летучих веществ из пека, но при этом происходит коксование пека внутри брикетированного образ-

ца, а коксовый остаток закрывает доступ к микро- и мезопорам (брикеты БКП-2 и БКПА-2). По-видимому, вследствие этого указанные образцы имеют более низкую адсорбционную способность по йоду (13–30%).

Таблица 5

**Основные свойства брикетированных сорбентов из коры пихты**

Показатели	Образцы брикетов			
	БКП-2	БКП-2а	БКПА-2	БКПА-2а
Выход* брикетов после прокаливания при 400°С, мас. %	38,0	38,0	39,0	39,0
Выход* брикетов после прокаливания при 800°С, мас. %	29,4	29,4	30,6	30,6
Выход* брикетов после активации водяным паром при 800°С, мас. %	–	17,9	–	19,5
Зольность, мас. %	8	11	10	12
Кажущаяся плотность, г/дм <sup>3</sup>	800	700	825	815
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	552	494	580	560
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	0,61	0,72	0,48	0,55
Объем пор по бензолу, см <sup>3</sup> /г	0,28	0,35	0,22	0,26
Адсорбционная активность по йоду, %	13	22	30	42
Прочность на истирание (МИС 60–8), %	91	77	73	64
Статическая емкость по бензолу, г/л	137	148	101	112
Динамическая емкость по бензолу, г/л	117	135	95	110

\* В расчете на массу исходных брикетов.

Активация образцов водяным паром приводит к частичному раскрытию доступа к микро- и мезопорам вследствие реакции пекового коксового остатка с водяным паром. Максимальная адсорбционная емкость по йоду наблюдается у активированного образца БКПА-2а и составляет 42%. Однако такая величина адсорбционной активности по йоду косвенно свидетельствует о том, что микропористая структура брикетированных активных углей развита слабо.

Увеличение времени активации от 5 до 15 мин (экспериментальная часть) позволяет почти полностью удалить коксовый остаток из пор угля и получить адсорбционную активность по йоду 75%, что близко к данному показателю для исходной коры КПА (82%, см. табл. 3). Однако резко снижается выход такого сорбента – до 6 мас. %, что является неприемлемым для промышленного производства подобных сорбентов.

Брикеты из активированной коры БКПА-2 и БКПА-2а имеют низкую адсорбционную емкость по йоду – 30 и 42% соответственно. Это ниже, чем для БАУ-А (60%) в 2,0 и 1,4 раза, БАУ (45%) – в 1,5 и 1,1 раза соответственно, одинаково или превышает в 1,4 раза показатели сорбента ДАК (30%). Однако при этом образцы обладают насыпной плотностью (580 и 560 г/дм<sup>3</sup> соответственно), превосходящей насыпную плотность указанных сорбентов, в частности БАУ-А (240 г/дм<sup>3</sup>) – практически в два раза. Следовательно, адсорбционная активность по йоду активированных брикетов БКПА-2 и БКПА-2а при равных объемах загрузки будет на уровне или не-

сколько выше, чем у активного угля БАУ-А, и тем более будет превышать данный показатель для активных углей БАУ и ДАК. Это позволяет заметить вышеуказанные промышленные активные угли в адсорберах со стационарным слоем (при адсорбции примесей из растворов при очистке оборотных и сточных вод, а также для очистки парового конденсата от масла и других примесей) на брикеты БКПА-2 и БКПА-2а.

Образцы БКП-2, БКП-2а, БКПА-2 и БКПА-2а имеют суммарный объем пор по воде 0,61, 0,72, 0,48, 0,55 см<sup>3</sup>/г и объем пор по бензолу 0,28, 0,35, 0,22, 0,26 см<sup>3</sup>/г соответственно. Учитывая низкую адсорбционную активность по йоду и тот факт, что суммарный объем пор по бензолу включает в себя объем микро- и мезопор, можно с высокой долей вероятности сделать предположение, что полученные активные брикетированные угли имеют преимущественно мезопористую структуру [13].

Увеличение кажущейся плотности и вместе с ней насыпной плотности образцов брикетированных сорбентов (табл. 5) по сравнению с пиролизованной и активированной корой (см. табл. 3) связано, очевидно, с тем, что при прессовании под высоким давлением жидкий древесный пек проникает внутрь пористой структуры сорбентов и при застывании закрывает доступ к микро- и мезопорам.

Брикетированные активные угли, представленные в табл. 5, хотя и имеют довольно низкую адсорбционную способность по йоду (13–42%), но при этом обладают хорошей прочностью на истирание (64–91%) и достаточно высокими адсорбционными емкостями по бензолу (статическая емкость 101–148 г/л, динамическая емкость 95–135 г/л).

Таблица 6

**Основные технические требования для регенерационных углей АРТ, АРТ-2 и АР-3 по сравнению с приготовленными брикетированными образцами БКП-2 и БКП-2а**

Показатели	Пористый углеродный материал				
	АРТ <sup>1</sup>	АРТ-2 <sup>2</sup>	АР-3 <sup>3</sup>	БКП-2	БКП-2а
Содержание влаги, мас. %	≤ 5	≤ 5	≤ 15	1	1
Зольность, мас. %	Не регламентируется	≤ 16	Не регламентируется	8	11
Прочность (МИС 60–8), %	≥ 65	≥ 75	≥ 90 <sup>4</sup>	91	77
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	Не регламентируется	Фиксируется	Не регламентируется	552	494
Статическая емкость по бензолу, г/л	≥ 145	≥ 140	≥ 135	137	148
Динамическая емкость по бензолу, г/л	≥ 125	≥ 115	≥ 115	117	135

<sup>1</sup> По ТУ № Д2ГУ-936–66. <sup>2</sup> По ТУ № 6-16-1675–72. <sup>3</sup> По ГОСТ 8703–74. <sup>4</sup> ОСТ 40086.

Брикеты БКП-2а имеют статическую сорбционную емкость по бензолу 148 г/л, прочность на истирание 77% и насыпную плотность 494 г/л (табл. 6). По своим характеристикам данный образец соответствует техни-

ческим требованиям, предъявляемым к углям АРТ (ТУ № Д2ГУ-936–66) и АРТ-2 (ТУ № 6-16-1675–72), которые применяются для рекуперации летучих растворителей и извлечения бензина из природных газов. А образец БКП-2 благодаря высокой прочности на истирание (91%) соответствует требованиям ГОСТ 8703–74 к рекуперационному активному углю АР-3. Для удобства в табл. 6 приведены технические требования к углям АРТ, АРТ-3 и АР-3 [11].

Для полученных брикетированных образцов БКП-2 и БКП-2а построены экспериментальные изотермы адсорбции по бензолу по методике, приведенной в [12]. Форма изотерм, представленных на рис. 2, соответствует пористым углеродным материалам, которые обладают преимущественно мезопористой структурой [13].

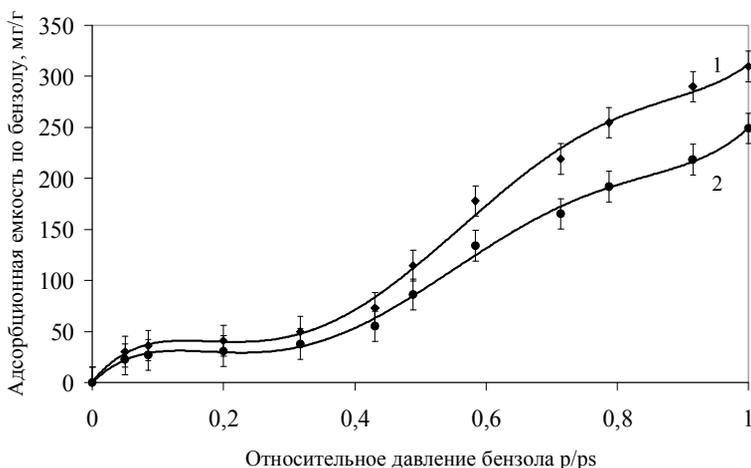


Рис. 2. Изотермы адсорбции бензола. Образцы: 1 – БКП-2; 2 – БКП-2а

Таким образом, полученные брикетированные древесные активные угли БКП-2 и БКП-2а, полученные из пиролизованной коры пихты, по своим характеристикам соответствует техническим требованиям, предъявляемым к рекуперационным углям АР-3 и АРТ, АРТ-2 и могут быть применены для рекуперации летучих растворителей, а также для извлечения бензина из природных газов. Брикетированные активные угли БКПА-2 и БКПА-2а, полученные из пиролизованной коры пихты с последующей ее активацией водяным паром, могут заменить промышленные активные угли марок БАУ-А, БАУ, ДАК в процессах адсорбции примесей из водных сред в сорбционных аппаратах со стационарным слоем.

### Заключение

Проведено исследование процесса получения брикетированных углеродных сорбентов на основе коры пихты сибирской и древесного пека из

древесины осины. Определены условия получения прочных брикетов. Установлено, что при давлении прессования не менее 20 МПа и массовой доле пека в исходной смеси пек / древесный уголь 50 мас. % брикеты после термообработки имеют высокую прочность на истирание (до 91%, МИС 60-8). Повышение доли пека выше 50 мас. % приводит к увеличению расхода пека, снижению прочности брикетов и является нецелесообразным.

Получены и исследованы брикетированные угли из пиролизованной пихтовой коры. Для брикетов, полученных из исходной пиролизованной пихтовой коры после термообработки, построены изотермы адсорбции бензола. Подобные изотермы характерны для пористых углеродных материалов с развитой мезопористой структурой. Вышеуказанные брикеты имеют достаточно высокие адсорбционные емкости по бензолу (статическая емкость 137–148 г/л, динамическая емкость 117–135 г/л). По своим характеристикам они соответствуют техническим требованиям на рекуперационные угли АРТ, АРТ-2 и АР-3 и, следовательно, могут их заменить в процессах извлечения бензина из природных газов, рекуперации растворителей и очистки воздуха от паров органических растворителей.

Получены и исследованы брикетированные угли из активированной пихтовой коры. Показано, что при брикетировании ухудшаются адсорбционные характеристики, в частности снижается адсорбционная емкость по йоду по сравнению с исходной активированной корой. Так, исходная активированная кора имеет высокую адсорбционную емкость по йоду (82%), а для брикетов этот показатель не превышает 42%, что ниже аналогичного показателя для промышленного угля марок БАУ-А (60%), БАУ (45%), но несколько выше, чем для промышленного угля ДАК (30%). При этом брикеты обладают насыпной плотностью, вдвое большей (560–580 г/дм<sup>3</sup>), чем насыпная плотность угля марок БАУ-А, БАУ, ДАК (220–240 г/дм<sup>3</sup>), а общая адсорбционная емкость для одинакового объема у брикетов несколько больше, чем у указанных промышленных углей. Следовательно, брикеты из активированной пихтовой коры могут заменить промышленные угли в адсорберах со стационарным слоем.

### **Литература**

1. Кузнецов Б.Н. Химическая переработка ископаемых углей и древесины. Красноярск : Изд-во Красноярск. гос. ун-та, 1999. 200 с.
2. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А. Химические продукты из древесной коры. Красноярск : Сиб. фед. ун-т, 2012. 259 с.
3. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Макиевская А.И., Кузнецов Б.Н. Безотходная переработка коры пихты // Химия растительного сырья. 2000. № 4. С. 21–28.
4. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 308 с.
5. Рудковский А.В., Щипко М.Л., Головина В.В., Еремина А.О., Левданский В.А., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н. Получение активных углей из коры пихты и остатков ее экстракционной переработки // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 97–100.

6. Рудковский А.В., Фетисова О.Ю., Чесноков Н.В. Особенности парогазовой активации в реакторе с псевдоожиженным слоем коры лиственницы и твердых остатков ее экстракционной переработки // Журнал СФУ. Химия. 2016. Т. 9, № 4. С. 525–535.
7. Левин Э.Д., Денисов О.Б., Пен Р.З. Комплексная переработка лиственницы. М. : Лесная промышленность, 1978. 224 с.
8. Еремина А.О., Рудковский А.В., Соболев А.А., Таран О.П., Чесноков Н.В. Пористые углеродные материалы из отходов лиственницы сибирской и коры пихты сибирской при сорбции органических поллютантов из водных растворов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2019. № 14. С. 65–78.
9. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л. : Химия, 1984. 216 с.
10. Вершинина Е.П., Гильдебрандт Э.М., Селина Е.А. Тенденции развития производства связующего для анодов алюминиевых электролизеров // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2012. № 5. P. 752–759.
11. Кольшшин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли : справочник. Л. : Химия, 1985. 56 с.
12. Андриянцева С.А., Бондаренко А.В., Петухова Г.А. Экспресс-метод исследования изотермы адсорбции бензола углеродными гидрофобными материалами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12, № 1. С. 114–118.
13. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М. : Химия, 1984. 592 с.

**Информация об авторах:**

**Рудковский Алексей Викторович**, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (Красноярск, Россия).

**Еремина Анна Олеговна**, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (Красноярск, Россия). E-mail: anna.oleg.er@mail.ru

**Таран Оксана Павловна**, доктор химических наук, директор Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (Красноярск, Россия). E-mail: taran.op@icct.krasn.ru

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 22, 24–37. DOI: 10.17223/24135542/22/3

---

**A.V. Rudkovskiy, A.O. Eremina, O.P. Taran**

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS»*

**Briquetted carbon sorbents based on the fir bark and the wood pitch**

*Coal tar pitch is used as a traditional binder for the production of granulated and briquetted active charcoal. Currently, there is a growing shortage of coal pitch. Hence the search for a cheaper and more available binder for briquetted active charcoal is an urgent task.*

*In this paper, the study of the process of obtaining briquetted sorbents from the bark of Siberian fir, pyrolyzed at 450 °C, with wood pitch as a binder was carried out. The conditions for obtaining strong briquetted active wood coal with good sorption characteristics were found. The influence of preliminary steam-gas activation of fir bark carbonizate on the properties of briquetted coals was investigated. It was*

showed that the best mass fraction of wood pitch in the initial mixture is 50 wt. %. The highest briquettes abrasion strength (up to 91 %) and good sorption characteristics were achieved at higher pressure than 20 MPa.

It was shown that briquettes based on pyrolyzed bark have good adsorption characteristics for benzene (static capacity for benzene reaches 148 g/l, dynamic capacity reaches 135 g/l) and its properties were the same as the technical requirements for recovery coals ART, ART-2 and AR-3 and they can be used for solvent recovery, extraction of gasoline from natural gas and air purification from organic solvents. Isotherms of benzene adsorption were experimentally obtained. The type of isotherms is typical for porous carbon materials with a developed mesoporous structure.

Briquettes obtained from pyrolyzed activated fir bark have a bulk density of 560 g / dm<sup>3</sup>, a specific adsorption activity for iodine of 42 %, and the absolute adsorption capacity for iodine is slightly higher than industrial active coals of the BAU-A, BAU, DAK (bulk density 220-240 g/dm<sup>3</sup>, iodine activity - 60, 45, 30 %). Pyrolyzed activated fir bark briquettes can replace industrial active coal BAU-A in a fixed bed adsorption processes.

**Keywords:** fir bark, wood pitch, briquetted sorbents, pyrolysis, benzene adsorption isotherm

## References

1. Kuznecov B.N. Himicheskaya pererabotka iskopaemyh uglej i drevesiny. [Kuznetsov, B.N. Chemical processing of fossil coals and wood]; Krasnoyarsk, Izd-vo KGU, 1999, 200 p. (in Russian)
2. Kuznecov B.N.; Levdanskij V.A.; Kuznecova S.A. Himicheskie produkty iz drevesnoj kory. [Chemical products from wood bark]; M-vo obrazovaniya i nauki Ros. Federacii, Sib. feder. un-t. Krasnoyarsk: SFU, 2012; 259 p. (in Russian)
3. Levdanskij V.A.; Polezhaeva N.I.; Makievskaya A.I.; Kuznecov, B.N. Bezothodnaya pererabotka kory pihty. [Non-waste processing of fir bark]. Himiya rastitelnogo syrya. 2000, 4, 21–28. (in Russian)
4. Muhin V.M.; Klushin V.N. Proizvodstvo i primeneniye ugleirodnyh adsorbentov. [Production and application of carbon sorbents]; M.: RHTU im. D.I.Mendeleeva, 2012; 308 p. (in Russian)
5. Rudkovskij A.V.; SHCHipko M.L.; Golovina V.V.; Eremina A.O.; Levdanskij V.A.; Polezhaeva N.I.; Kuznecov B.N. Poluchenie aktivnyh uglej iz kory pihty i ostatkov ee ekstrakcionnoj pererabotki [Preparation of active carbons from fir and its extractive debarking residues]. Himiya rastitelnogo syrya. 2003, 1, 97–100. (in Russian)
6. Rudkovskij A.V.; Fetisova O.YU.; CHesnokov N.V. Osobennosti parogazovoj aktivacii v reaktore s psevdoozhizhennym sloem kory listvennicy i tverdyh ostatkov ee ekstrakcionnoj pererabotki. [Features of steam-gas activation in a fluidized bed reactor of larch bark and solid residues of its extraction processing]. ZHurnal SFU. «Himiya». 2016, 9, 4, 525–535. (in Russian)
7. Levin E.D., Denisov O.B., Pen R.Z. Kompleksnaya pererabotka listvennicy. [Complex processing of larch]; M.: Lesnaya promyshlennost, 1978, 224 p. (in Russian)
8. Eremina A.O.; Rudkovskij A.V.; Sobolev A.A.; Taran O.P.; CHesnokov N.V. Poristyye ugleirodnye materialy iz othodov listvennicy sibirskoj i kory pihty sibirskoj pri sorbcii organicheskikh pollutantov iz vodnyh rastvorov. [Porous carbon materials from Larix Sibirica wastes and Abies Sibirica bark in the sorption of organic pollutants from aqueous solutions]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. «Himiya», 2019, 14, 65–78. (in Russian)
9. Kinle H.; Bader E. Aktivnyye ugli i ih promyshlennoe primeneniye. [Active carbons and their commercial application]; L.: Himiya, 1984; 216 p. (in Russian)

10. Vershinina E.P.; Gildebrandt E.M.; Selina E.A. Tendencii razvitiya proizvodstva svyazuyushchego dlya anodov alyuminievykh elektrolizerov. [Trends in the production of binder for anodes of aluminum electrolyzers]. Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, 2012, 5, 752–759. (in Russian)
11. Kolyshkin D.A.; Mihajlova K.K. Aktivnye ugli: Spravochnik. [Active carbons. Handbook]; L.: Himiya, 1985; 56 p. (in Russian)
12. Andriyanceva S.A.; Bondarenko A.V.; Petuhova G.A. Ekspress–metod issledovaniya izotermy adsorbicii benzola uglerodnymi gidrofobnymi materialami. [Express method of investigation of benzene adsorption isotherm by carbon hydrophobic materials]. Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2012, 12, 1, 114–118. (in Russian)
13. Kelcev N.V. Osnovy adsorbcionnoj tekhniki [Background of adsorptive technique]; M.: Himiya. 1984, 592 p. (in Russian)

**Information about the authors:**

**Rudkovskiy Alexey**, PhD, researcher at the laboratory for catalytic conversions of renewable resources of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» (Krasnoyarsk, Russia).

**Eremina Anna**, PhD, researcher at the laboratory for catalytic conversions of renewable resources of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: [anna.oleg.er@mail.ru](mailto:anna.oleg.er@mail.ru)

**Taran Oxana**, professor, director of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: [taran.op@icct.krasn.ru](mailto:taran.op@icct.krasn.ru)