

A
K085

На правах рукописи



ЮРЬЕВ ЮРИЙ ЛЕОНИДОВИЧ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ БЕРЕЗОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ**

05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы дерева;
химия древесины

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Екатеринбург 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»

Официальные оппоненты:

Богданович Николай Иванович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химических технологий ФГАОУ ВПО «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.Ломоносова»;
Мухин Виктор Михайлович, доктор технических наук, профессор, начальник лаборатории ОАО «ЭНПО «Неорганика»;
Пиялкин Владимир Николаевич, доктор технических наук, профессор кафедры лесохимических продуктов, химии древесины и физической химии ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет»

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет»

Защита диссертации состоится «27» ноября 2014 г. в 10-00 час. на заседании диссертационного Совета Д 212.281.02 при ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет» по адресу: 620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, ауд. 1-401 (зал заседаний ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет»,
<http://www.usfeu.ru/nauka/dissertationnye-sovety.html>.

Автореферат разослан «___» _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, канд. техн. наук, доцент



Кузубина Нелли Валерьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Общие запасы березовой древесины в РФ составляют около 10 миллиардов кубометров, в 16 субъектах РФ береза является главной породой по объему запасов и лесопокрытой площади. Большая часть заготавливаемой березовой древесины относится к категории неликвидной, т.е. или имеет сбыт по цене ниже себестоимости, или вообще не имеет сбыта. В то же время известно, что береза в сравнении с другими породами в РФ является лучшим сырьем для производства древесного угля (ДУ) – исходной углеродной матрицы, имеющей сравнительно низкий уровень примесей (зольность) и высокую реакционную способность. В свою очередь, на основе березового угля возможно получение других углеродных материалов (УМ), в частности активных углей (АУ) и окисленных углей (ДОУ), имеющих уникальные сорбционные и ионообменные свойства.

Тема исследования в полной мере соответствует таким приоритетным направлениям развития науки, техники и технологий в Российской Федерации как «рациональное природопользование» и «индустрия нанотехнологий и материалов».

Цель работы – разработка и научное обоснование технических и технологических решений, направленных на создание энерго- и ресурсосберегающей технологии производства УМ на основе разных видов березовой древесины (спелая, тонкомер и сучья).

Для достижения поставленной цели решаются следующие **задачи**, отражающие логику диссертационного исследования:

- Проведение системного анализа проблемы повышения эффективности производства УМ на основе лиственной древесины.
- Исследование основных закономерностей технологии пиролиза разных видов березовой древесины.
- Исследование закономерностей активации углеродной матрицы водяным паром.
- Исследование закономерностей окисления углеродной матрицы воздухом.
- Экспериментальная оценка свойств УМ, полученных на основе березовой древесины.
- Разработка энерго- и ресурсосберегающих технических решений в производстве УМ на основе березовой древесины с учетом оценки влияния основных технологических факторов на выход и свойства этих материалов.
- Промышленная апробация и внедрение технических решений в производство УМ на основе березовой древесины.

Объектом исследования является производство УМ на основе березовой древесины.

Предметом исследования являются УМ, полученные на основе разных видов березовой древесины (их структура, свойства и применение)

Методологической основой диссертационного исследования послужили методы системного анализа технологических процессов, современные теоретические представления о пиролизе древесины, математические методы статистического анализа. Поставленные задачи решались с применением современных физико-химических методов анализа, теории факторного эксперимента и регрессионного анализа, компьютерных графических и вычислительных программ. Проверка теоретических предпосылок и расчетов осуществлялась экспериментально в лабораторных условиях по принятым методикам и планам экспериментов.

Научная новизна.

Впервые установлена зависимость выхода и свойств УМ от вида березовой древесины. В частности, показана зависимость выхода ДУ от суммы содержания целлюлозы и лигнина в исходной древесине, зависимость содержания нелетучего углерода в ДУ от содержания целлюлозы в исходной древесине.

Получены адекватные математические модели зависимости выхода и свойств АУ из разных видов березовой древесины. Впервые установлена зависимость эффективности активации ДУ от отношения «лигнин – целлюлоза» в исходной древесине.

Впервые с применением УМ на основе березовой древесины получен пентаоксид ванадия с высокой чистотой (98% и выше).

Представлено теоретическое и экспериментальное обоснование новых, разработанных автором инженерных решений в области производства УМ из березовой древесины.

В частности, научно обоснованы:

- режим осаждения капельной фазы парогазовой смеси пиролиза древесины на древесном угле при производстве шихты для брикетирования
- прием применения пульсирующего давления в процессе активации древесного угля
- прием использования воздуха, насыщенного водяным паром, при производстве окисленных углей

Основные научные положения, выносимые на защиту можно классифицировать как научно обоснованные технические и технологические решения, направленные на разработку энерго- и ресурсосберегающей технологии производства УМ на основе березовой древесины

Практическая значимость диссертационной работы.

1. Разработанная серия установок для пиролиза березовой древесины типа МПРУ производительностью от 20 до 80 тонн древесного угля в месяц облегчает

предприятиям принятие решений по их внедрению в производство. Благодаря этому в настоящее время более 100 установок этой серии успешно эксплуатируются предприятиями в 6 федеральных округах РФ. Внедрение этих установок позволило повысить рентабельность, избежать банкротства, сохранить рабочие места, расширить число потребителей продукции.

Патент на установку для получения древесного угля отмечен серебряной медалью 40-й международной выставки изобретений 2012 г. в Женеве.

2. Показано, что применение нового способа и устройства для осаждения жидких продуктов пиролиза на угле (а.с. СССР № 17011734, пат. РФ № 118960) позволяет упростить технологию брикетирования угольной мелочи и создаст предпосылки для энерго- и ресурсосбережения
3. Показано, что применение нового способа и устройства для активации ДУ по пат. РФ № 2051097, пат. РФ № 98189, позволяет предприятиям расширить ассортимент выпускаемых УМ и увеличить рентабельность производства в 1,5...2 раза за счет организации выпуска АУ.
4. Применение нового способа и устройства для низкотемпературного окисления УМ по пат. РФ № 71655 позволяет предприятиям организовать выпуск ДОУ для использования в металлургической и пищевой промышленности.
5. Применение нового режима пульсирующего давления в процессе парогазовой активации позволит увеличить производительность реакторов в 2 раза, а степень утилизации водяного пара – до 70% от теоретического.
6. Применение нового агента окисления УМ – воздуха, насыщенного водяным паром, позволяет значительно снизить энергозатраты на производство окисленных углей, т.к. температура процесса снижается с 360 до 250⁰С.
7. Применение модифицированного угля при переработке ванадийсодержащего шлака (пат. РФ № 2515154) позволяет получить пентаоксид ванадия с высоким выходом (80% и выше) и чистотой (98% и более).

Апробация результатов диссертационной работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались в докладах автора на международных конгрессах, выставках, симпозиумах и научно-технических конференциях:

всесоюзной конференции «Термическая переработка древесины и ее компонентов» (Красноярск, 1988), международной выставке-семинаре «Чистая вода Урала» (Екатеринбург, 1995), 8-й международной конференции «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС» (Казань, 1996), 2-м международном симпозиуме «Строение, свойства и

качество древесины» (Москва, 1996), 2-м международном симпозиуме «Chosen processes at the Chemical Wood Processing» (Zvolen, Slovakia, 1998), международной конференции «Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса» (Екатеринбург, 1999, 2003, 2005), международном симпозиуме и выставке «Чистая вода России 99» (Екатеринбург, 1999), 14-м международном симпозиуме «Adhesives in wood-working industry» (Vinné, Slovakia, 1999), международной выставке «Уралэкология. Техноген. Металлургия-2000» (Екатеринбург, 2000), международной научно-технической конференции «Леса Европейского региона – устойчивое управление и развитие» (Минск, 2002), международной научно-технической конференции, посвященной 75-летию АЛТИ-АГТУ (Архангельск, 2004), всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта» (Новосибирск, 2007), международном Евразийском симпозиуме «Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века» (Екатеринбург, 2007, 2008, 2009, 2010) международной научно-технической конференции «Урал промышленный – Урал полярный: социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса» (Екатеринбург, 2007), «Безопасность критичных инфраструктур и территорий» (Екатеринбург, 2008), 5-м Московском международном конгрессе «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (Москва, 2009г.), 2-м международном симпозиуме «Экологические проблемы животных и человека» (Новосибирск, 2009), 5-й международной научно-практической конференции «Пожарная и аварийная безопасность» (Иваново, 2010), международных научно-технических конференциях «Формирование регионального лесного кластера: социально-экономические и экологические проблемы и перспективы лесного комплекса» (Екатеринбург, 2011, 2012, 2013), «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления»: (Минск, 2011), 40-й международной выставке изобретений «40th International Exhibition of Inventions of Geneva» (Женева, 2012).

Под руководством автора подготовлены и защищены 3 кандидатские диссертации (Штеба Т.В., 2004 г., Гиндулин И.К., 2008 г., Дроздова Н.А., 2013 г.).

Учебное пособие «Пиролиз древесины» и материалы монографии «Древесный уголь. Справочник» используются инженерно-техническими и научными работниками, а также студентами.

Личное участие автора заключается в разработке основных идей диссертации, а также в постановке и решении задач теоретического, экспериментального и прикладного характера. При непосредственном участии автора изучено влияние основных технологических факторов процессов пиролиза, активации и окисления на выход и свойства УМ на основе

березовой древесины. Под руководством автора изготовлены опытные установки для получения УМ и проведены их испытания. Автору принадлежат основные идеи опубликованных в соавторстве и использованных в диссертации работ.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 75 работ, в том числе 1 монография, 20 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 17 статей в рецензируемых журналах и сборниках научных трудов, 18 авторских свидетельств и патентов, 1 учебное пособие с грифом МО РФ. Общий объем публикаций – 26,9 п.л., из них авторских – 18,3 п.л.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, содержит 238 страниц основного машинописного текста. Библиографический список включает 346 наименований. В приложении на 15 страницах приведены материалы научно-технической документации и акты внедрения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, охарактеризована степень разработанности проблемы в научной литературе, методологическая основа, определены объект и предмет исследования. Сформулированы цели и задачи, новизна научных результатов и практическая значимость исследования, изложены основные положения диссертации, выносимые на защиту.

В первой главе «Системный анализ проблемы повышения эффективности производства УМ на основе лиственной древесины» освещены вопросы теории, техники и технологии производства и переработки ДУ, которыми в разное время занимались В.Н.Козлов, А.А.Нимвицкий (Екатеринбург), А.Н.Кислицын, А.Н.Завьялов (Н.Новгород), А.К.Славянский, В.Н.Пилякин, Ю.Д.Юдкевич (С-Петербург), Н.И.Богданович (Архангельск), Э.Д.Левин, В.А.Петров (Красноярск).

Для анализа системы производства УМ в работе использован понятийно-содержательный подход.

Структура системы производства УМ относится к линейному типу и включает 4 подсистемы, что показана на рис. 1.

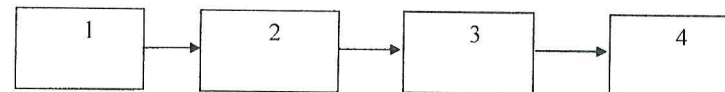


Рисунок 1. Структура системы производства УМ на основе древесины.

Подсистемы: 1 – заготовка древесины, 2 – подготовка древесины к производству ДУ, 3 – производство ДУ, 4 – переработка ДУ.

Каждая подсистема имеет свою структуру материальных и энергетических потоков, влияющих на выход и качество продукции, и, соответственно - на удельные затраты на выпуск продукции.

На основе проведенного системного анализа выявлены основные проблемы технологии УМ:

- Недостаточная изученность сырьевой базы
- Неадекватность единичной мощности пиролизных установок объему древесины, заготавливаемой предприятием. Высокий объем и длительный срок окупаемости инвестиций в производство древесного угля.
- Низкий уровень ресурсо- и энергосбережения в производстве УМ

Во второй главе «Методическая часть» приведено описание лабораторных установок для пиролиза древесины, активации и окисления угля, испытаний сорбционных характеристик модифицированных углей в динамическом режиме, изложены методы анализа исходного сырья, пористой структуры и свойств получаемых УМ.

Анатомическое строение древесины и полученных из нее углей изучали с помощью электронной микроскопии, удельную поверхность УМ – с помощью установки «Сорби 4.1».

Синтез активных древесных углей осуществлялся по технологии, предусматривающей изменение и фракционирование сырьевого материала (до размеров щепы $-20 * 30 * 5$ мм), пиролиза древесины в диапазоне температур 673 ... 973 К и активацию древесного угля водяным паром в диапазоне температур 1073 ... 1123 К.

Разработку наиболее приемлемого режима получения древесного угля и активного древесного угля проводили с применением метода математического планирования эксперимента. Обработку результатов выполняли на компьютере

Для окисления использовался активный уголь, соответствующий стандарту на активный уголь марки БАУ-А.

Полученные УМ исследовались методом ИК-спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра Spectrum One В фирмы "Perkin Elmer", США.

При определении статической обменной емкости ДООУ по катионам металлов концентрацию катионов Fe^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} в растворе определяли с помощью атомно-адсорбционного спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 20, концентрацию катионов Al^{3+} определяли по ГОСТ 18165-89 с помощью фотометра фотоэлектрического КФК-3-01-ЗОМЗ. Концентрацию катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} в растворе определяли как общую жесткость титрованием по ПНДФ 14.1:2.99-97.

При определении динамической обменной емкости ДООУ концентрацию катионов в растворе на выходе из колонки определяли с помощью масс-спектрографа Spectromass 2000 (Spectro Analytical Instruments, GmbH, Kleve, Germany).

В третьей главе «Исследование основных закономерностей технологии пиролиза березовой древесины» представлены результаты пиролиза различных образцов древесины березы: спелая древесина (диаметр ствола 125 мм); тонкомерная древесина (диаметр 50 мм); древесина сучьев (диаметр 50 мм).

Химический состав и анатомическое строение сучьев и тонкомерной древесины отличается от строения спелой березовой древесины, что должно сказаться на структуре и свойствах получаемых из них углей. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав компонентов березовой древесины, влияющих на выход и качество УМ

№	Наименование показателей	Образец древесины		
		спелая	тонкомер	сучья
1	Содержание лигнина, %	22,5	19,6	18,0
2	Содержание целлюлозы, %	42,7	40,3	39,0
3	Зольность, %	0,3	0,6	0,4

Березовую щепу, полученную из спелой древесины, тонкомера или сучьев, подвергали пиролизу в реторте с внешним обогревом.

Разрабатывался наиболее приемлемый режим получения угля - сырца. Задача сводилась к определению значений технологических параметров, обеспечивающих максимальный выход угля при свойствах, удовлетворяющих требованиям стандарта.

В качестве параметров были взяты: выход древесного угля, %; содержание нелетучего углерода, %; суммарный объем пор, cm^3/g ; кажущаяся плотность, g/cm^3 ; адсорбционная активность по йоду, %.

На рис. 2 и 3 показаны зависимости выхода ДУ и содержания нелетучего углерода в ДУ, полученном из спелой древесины, тонкомера и сучьев.

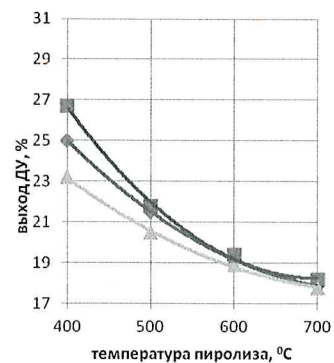


Рисунок 2. Выход ДУ

■ спелая древесина; ♦ тонкомер; ▲ сучья.

Показано, что выход ДУ из тонкомера и сучьев на 2...6% ниже относительно спелой древесины. При конечной температуре пиролиза 600°C и выше ДУ из березовой древесины любого качества имеет содержание нелетучего углерода на уровне требований ГОСТ 7657 для марки А высшего сорта.

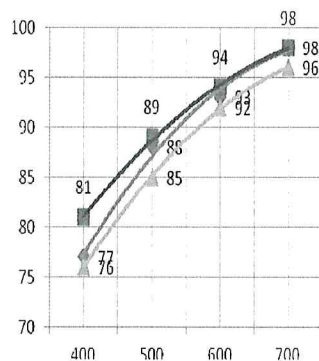


Рисунок 3. Содержание нелетучего углерода в ДУ

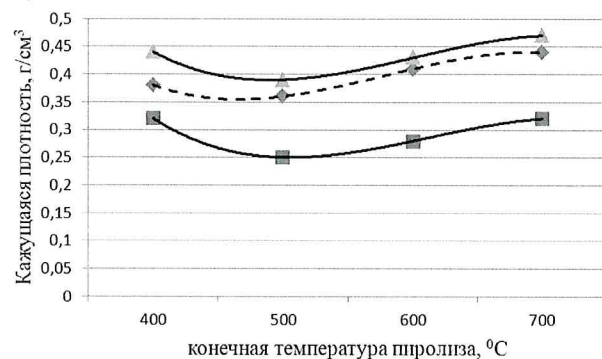


Рисунок 4. Кажущаяся плотность ДУ

■ спелая древесина; ♦ тонкомер; ▲ сучья.

Кажущаяся плотность березового ДУ (рис. 4), независимо от вида исходной древесины, имеет минимум для углей, полученных при конечной температуре пиролиза

около 500°C, что связано с процессами трансформации углеродной матрицы и подтверждается литературными данными.

Распределение общей пористости тонкомерной березовой древесины и полученного из нее древесного угля (по результатам сканирующей электронной микроскопии) показано в табл. 2.

Таблица 2

Распределение общей пористости древесины и ДУ

Доля от общей пористости, %	Древесина	Древесный уголь
Сосуды	23,6	24,2
Волокна	35,4	50,2
Лучи	11,6	8,0
Стенки сосудов и волокон	29,4	17,6

Из табл. 2 видно, что в процессе пиролиза происходит изменение пористой структуры исходной древесной матрицы. Заметно увеличивается пористость волокон при незначительном увеличении пористости сосудов. В процессе пиролиза происходит выгорание межклетного вещества и клеточных стенок (толщина стенок клеток снижается примерно в три раза), нарушаются соединения между отдельными элементами сосудов.

Установлена зависимость между суммарным содержанием целлюлозы и лигнина в исходной древесине и выходом ДУ при пиролизе, что представлено на рис. 3.12.

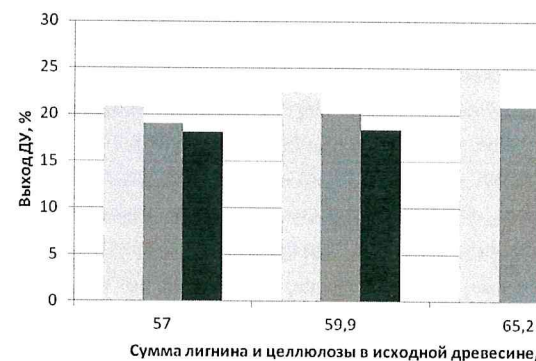


Рисунок 3.12 Зависимость выхода ДУ от суммарного содержания целлюлозы и лигнина

С доверительной вероятностью $P=0,90$ можно констатировать, что для температур 400 и 500 °С зависимость является корреляционной линейной. При дальнейшем повышении температуры выход ДУ для всех образцов становится практически одинаковым.

Установлена прямая связь между содержанием целлюлозы в исходной древесине и содержанием нелетучего углерода в получаемом из нее ДУ с коэффициентом корреляции от 0,7 до 0,9, в зависимости от температуры пиролиза, что показано на рис. 3.13.



Рисунок 3.13. Зависимость содержания нелетучего углерода в ДУ от содержания целлюлозы в исходной древесине

В четвертой главе «Исследование закономерностей активации углеродной матрицы водяным паром» представлено исследование физико-химических характеристик и структуры полученных активных древесных углей, наиболее приемлемый режим получения активного древесного угля из различных образцов. Задача сводилась к определению значений технологических параметров, обеспечивающих максимальный выход активного угля, минимальные затраты пара при свойствах, удовлетворяющих требованиям ГОСТ на активные древесные дробленые угли. Факторами, влияющими на процесс активации древесного угля, были приняты следующие: X_1 - температура, °С; X_2 - расход пара, кг/кг; X_3 - продолжительность процесса активации, ч.

В качестве параметров были приняты: Y_1 - выход древесного угля, %; Y_2 - суммарный объем пор, см³/г; Y_3 - содержание золы, %; Y_4 - адсорбционная активность по йоду, %.

Для получения регрессионных зависимостей был реализован полный факторный эксперимент (ПФЭ) 2³. Результаты опытов показаны в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика активного угля из тонкомерной древесины

Факторы активации			Показатели			
Температура, °С	Расход пара, кг/кг ДУ	Продолжительность, ч	Выход, %	Суммарный объем пор, см ³ /г	Содержание золы, %	Активность по йоду, %
X_1	x_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
850	2	2	46,2	3,4	5,8	72
850	2	1,5	47,5	3,4	5,6	72
850	1	2	59,5	3,1	4,5	64
850	1	1,5	62,1	3,2	4,3	65
800	2	2	57,7	3,2	4,6	66
800	2	1,5	57,3	3,2	4,7	65
800	1	2	72,2	2,8	3,7	56
800	1	1,5	72,3	2,9	3,7	59

В результате статистической обработки экспериментальных данных на компьютере с использованием ППП "EXCEL" были получены соответствующие уравнения регрессии.

Оценка воспроизводимости по критерию Кохрена и адекватности по критерию Фишера показала, что опыты воспроизводимы с уровнем значимости $\alpha = 0,05$, а статистические модели адекватно отражают результаты опытов.

Рассчитанные поверхности отклика (рис. 5,6,7) показывают, что при активации наиболее активно на действие температуры и окислителей реагирует ДУ, полученный из древесины сучьев.

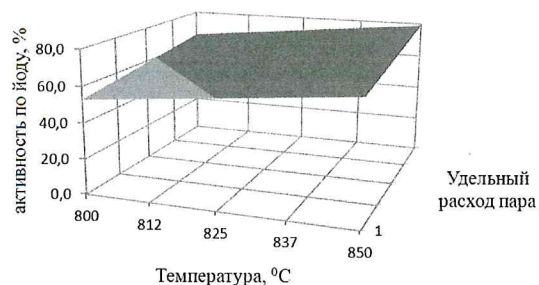


Рисунок 5. Активность по йоду для АУ из спелой древесины

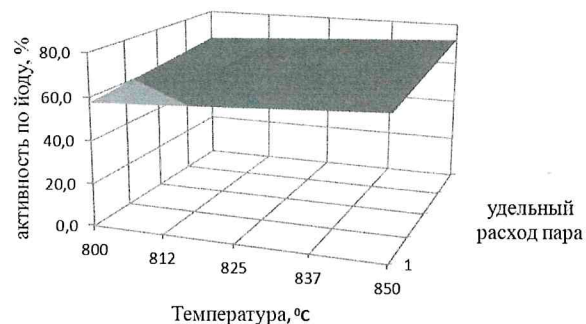


Рисунок 6. Активность по йоду для АУ из тонкомерной древесины

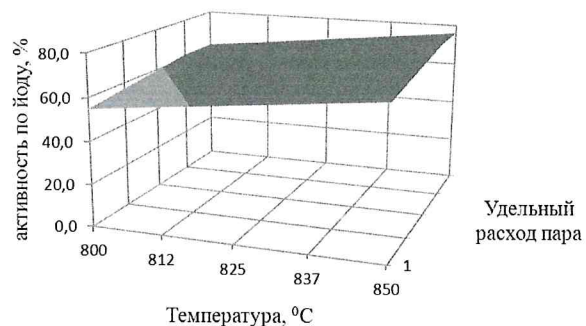


Рисунок 7. Активность по йоду для АУ из древесины сучьев

Экспериментально установлена зависимости скорости активации березового ДУ от отношения «лигнин : целлюлоза» в исходной древесине. Ось ординат на рис. 333 – тангенс угла наклона прямой, равный отношению активности по йоду к удельному расходу пара.

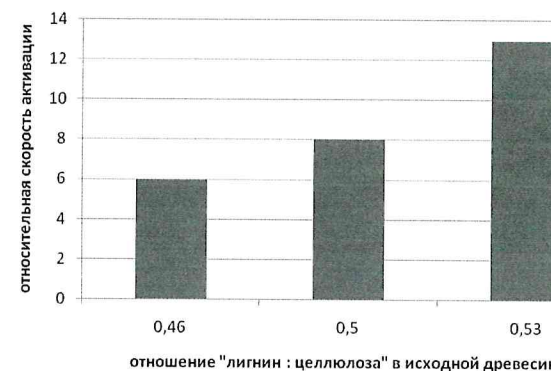


Рис.333 Зависимость скорости активации березового ДУ от состава исходной древесины

Зависимость линейная с коэффициентом корреляции 0,94. Угол наклона характеризует восприимчивость древесного угля к действию водяного пара.

В природных водах Уральского региона наблюдается повышенное содержание железа, марганца и цинка. В связи с этим нами проведено исследование сорбционных свойств АУ в статических условиях по отношению к катионам Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} . Показано, что характер сорбции на АУ от концентрации ионов Fe^{3+} в модельном растворе не подчиняется уравнению изотермы Ленгмюра. Это свидетельствует о том, что сорбция ионов железа на АУ протекает не по механизму ионного обмена, а имеет коагулятивный характер. В нейтральной среде железо находится в форме малорастворимого гидроксида. В этом случае угольная загрузка работает, как механический фильтр.

Изотермы адсорбции ионов марганца и цинка показаны на рис. 8 и 9

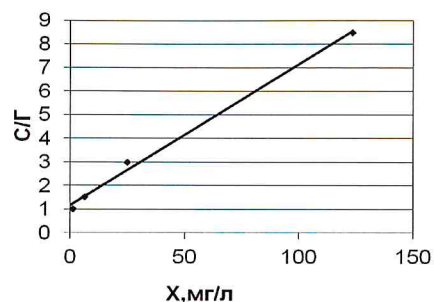


Рисунок 8. Изотерма сорбции ионов Mn^{2+}

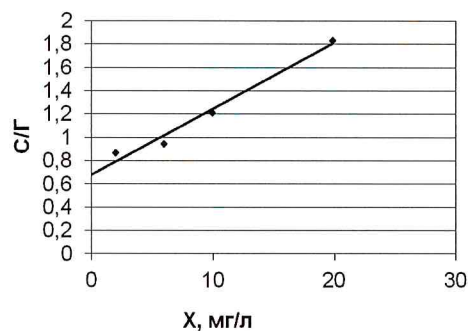


Рисунок 9. Изотерма сорбции АУ ионов Zn^{2+}

На основании экспериментальных данных получены уравнения Ленгмюра в линейном виде (с достоверностью выше 0,95):

$$C/\Gamma = 0,059 X + 1,16 \text{ - для сорбции Mn}$$

$$C/\Gamma = 0,0566 X + 0,679 \text{ - для сорбции Zn}$$

В пятой главе «Исследование закономерностей окисления углеродной матрицы воздухом» установлено влияние основных технологических факторов окисления: температуры и продолжительности процесса окисления, а также удельного расхода воздуха на выход и свойства ДОУ. Определены сорбционные характеристики ДОУ.

Установлено влияние температуры окисления на статическую обменную емкость (СОЕ) ДОУ и обгар (величина, обратная выходу). Зависимость СОЕ ДОУ от температуры окисления (при проведении процесса в течение 24 часов) и от обгара показана на рис. 10 и 11.

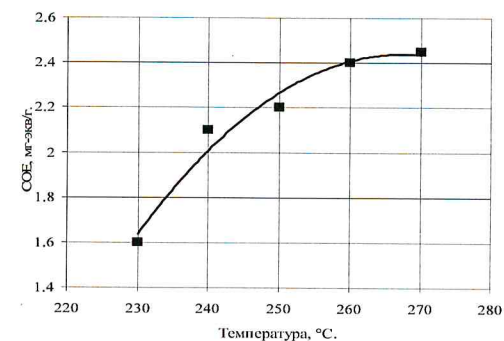


Рисунок 10. Зависимость величины СОЕ ДОУ от температуры.

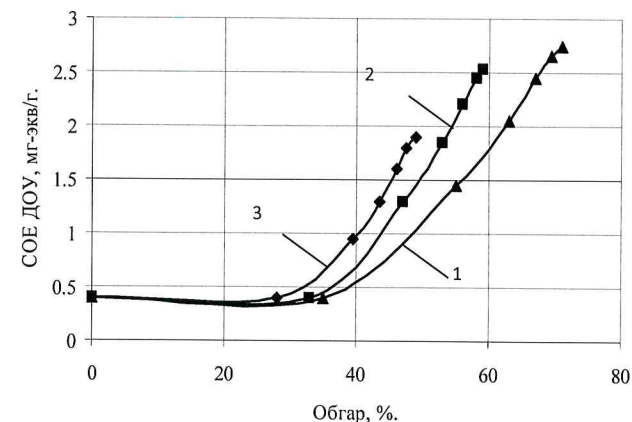


Рисунок 11. Зависимость СОЕ ДОУ от обгара: 1 – 230 °С; 2 – 250 °С; 3 – 270 °С.

Анализ данных рис.10 и 11 показывает, что значение СОЕ выше 2 мг-экв/г достигается при температуре 240°С, обгар при этом составляет 55%. Повышение температуры окисления до 270°С приводит к повышению величины СОЕ, но при этом снижается выход продукта. При повышении температуры свыше 270°С при проведении процесса окисления в течение 24 часов наблюдалось снижение выхода продукта до 5% от загружаемого АУ. При температурах свыше 300°С происходило практически полное сгорание исходного АУ, что можно объяснить подводом внешней энергии, достаточной для прохождения процессов окисления угля до газообразных продуктов.

Рассмотрено изменение COE и обгара от продолжительности окисления АУ. Зависимость COE ДОУ от продолжительности окисления при температурах 230°C, 250°C и 270°C показана на рис. 12. Экспериментально показано, что необходимая величина COE ДОУ при окислении активного угля воздухом может быть достигнута при температуре 250°C в течении 20 часов, а при температуре 270°C в течение 18 часов.

Зависимость обгара от продолжительности окисления при температурах 230°C, 250°C и 270°C показана на рис. 13.

Величина обгара растет при увеличении продолжительности окисления на всем интервале температур, при которых проводился эксперимент. С повышением температуры обгар увеличивается. В течение первых шести часов процесса окисления не наблюдалось практически значимого увеличения значения COE ДОУ, что объяснимо расходом воздуха на процессы окисления наиболее неупорядоченной структуры угля (аморфной части) до газообразных продуктов.

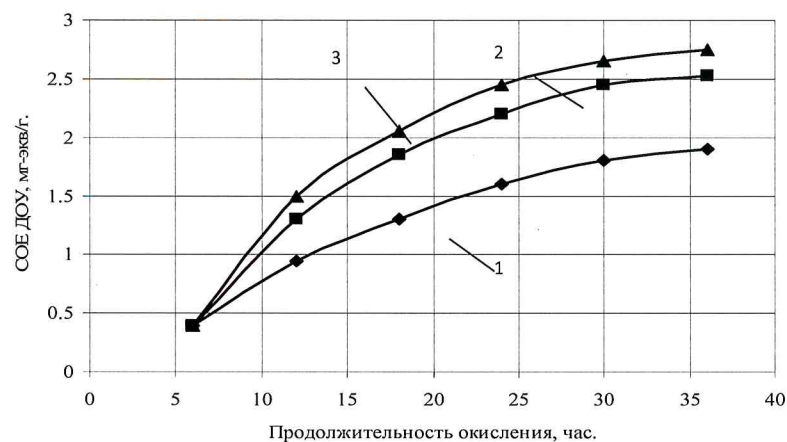


Рисунок 12. Зависимость COE ДОУ от продолжительности окисления при температуре: 1 – 230°C; 2 – 250°C; 3 – 270°C.

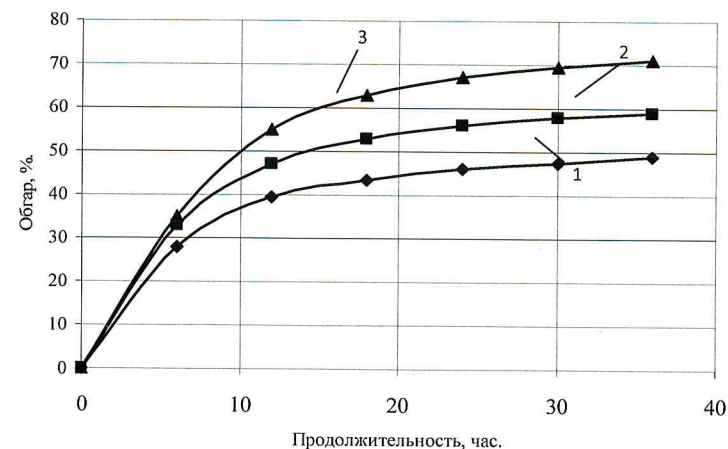


Рисунок 13. Зависимость обгара угля от продолжительности окисления при температуре: 1 – 230°C; 2 – 250°C; 3 – 270°C.

Важнейшим технологическим фактором при окислении активного угля является удельный расход воздуха. Зависимость COE ДОУ от удельного расхода воздуха при температурах 230°C, 250°C и 270°C показана на рис. 14.

Из рис. 14 видно, что при температурах окисления 230, 250, 270°C COE ДОУ имеет максимум при расходе воздуха 0,5 л/(г·час). Снижение расхода, равно как и увеличение, ведет к снижению COE ДОУ, в первом случае вследствие недостатка окислителя, во втором – вследствие преобладания процессов образования газообразных продуктов окисления.

Нами рекомендуются следующие условия для получения окисленного угля окислением воздухом: температура – 240°C, продолжительность процесса окисления – 24 часа, расход воздуха 0,5 л/(г·час).

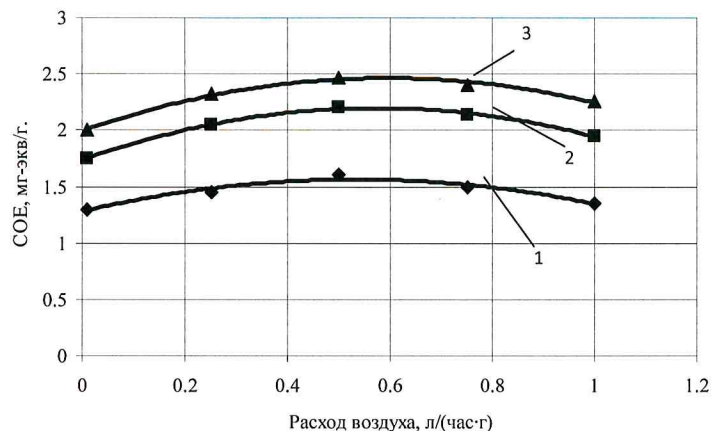


Рисунок 14. Зависимость COE ДОУ от расхода воздуха при температуре:

1 – 230°C; 2 – 250°C; 3 – 270°C.

Насыщение воздуха, подаваемого на окисление, парами воды на выход и COE окисленного угля позволило увеличить выход ДОУ на 5...10% в зависимости от температуры окисления, при этом не наблюдалось значительного изменения COE ДОУ. Пары воды обладают высокой теплоемкостью и возможно отводят избытки теплоты от участков, на которых окисление проходит наиболее интенсивно.

Изучено влияние предварительной обработки активного угля перекисью водорода на выход и COE окисленного угля. Экспериментально обнаружено отсутствие значимого влияния обработки активного угля перекисью водорода на выход и COE. Кроме того, при окислении активного угля только перекисью водорода не удалось получить однородный по качеству продукт при постоянстве технологических факторов, вследствие высокой скорости разложения перекиси водорода в присутствии угля, каталитическая способность которого по отношению к реакции разложения перекиси водорода известна из литературы.

При окислении активного угля азотной кислотой полученный продукт проявил нестойкость в щелочной среде – в раствор выделялись окрашивающие вещества и происходило снижение COE ДОУ. В процессе окисления выделялись окислы азота, что увеличивает экологическую опасность.

При окислении березового угля-сырца удалось получить древесный окисленный уголь с повышенным значением COE, чем при окислении активного угля при тех же условиях, так как активный уголь обладает значительно более упорядоченной структурой, чем древесный уголь. Но полученный продукт выделял в раствор окрашивающие вещества (фульвокислоты) в щелочной среде. Применение предварительного прокалывания ДУ позволило устранить этот недостаток, но даже при окислении в более жестких условиях не позволило получить продукт с достаточной величиной COE.

На рис. 15 показаны ИК-спектры березового угля-сырца, активного угля марки БАУ-А, древесного окисленного угля.

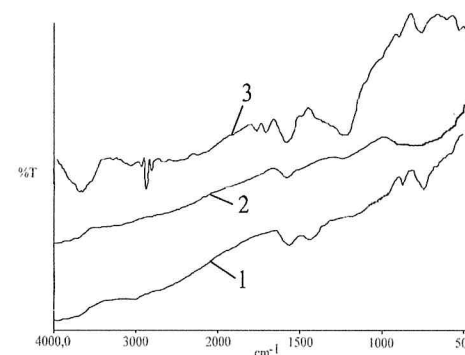


Рисунок 15. ИК-спектры поглощения углей: 1 – ДУ; 2 – БАУ; 3 – ДОУ.

Приведенные на рис.15 ИК-спектры демонстрируют увеличение количества кислородсодержащих групп на поверхности углей. Полосу с $\nu=1770 \text{ см}^{-1}$ у спектров ДОУ можно отнести к колебаниям карбониллов карбоксильных групп и лактонов. Полоса с $\nu=1710 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, относится к валентным колебаниям тех карбониллов карбоксильных групп, которые связаны водородными связями с соседними группировками. Интенсивную и широкую полосу при 1600 см^{-1} можно отнести к колебаниям хиноидных группировок, а полосу при 1200 см^{-1} – к уширенным и перекрывающимся полосам асимметричных и симметричных колебаний групп C–O–C. Таким образом, поверхность ДОУ содержит кислородсодержащие группы различного характера.

Удельную поверхность березового угля-сырца и активного угля марки БАУ-А до и после проведения процесса окисления, определяли по сорбции азота с помощью прибора для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов «СОРБИ № 4.1»

многоточечным методом БЭТ. В табл. 4 показаны полученные результаты при измерении удельной поверхности

Таблица 4

Влияние процесса окисления на удельную поверхность угля

Показатель	Древесный уголь		Активный уголь марки БАУ-А	
	исходный	после окисления	исходный	после окисления
Удельная поверхность, м ² /г.	9,62	415,7	747,2	890

Из табл. 4 видно, что в процессе окисления древесного угля происходит частичная активация вследствие выгорания пековых перегородок и раскрытия первичной пористой структуры. При окислении активного угля происходит увеличение поверхности угля, что можно объяснить формированием вторичной микропористости.

Определена статическая обменная емкость ДОУ по катионам Fe³⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Co²⁺ в нейтральной среде. По величине COE катионы можно расположить в следующий ряд:



Изучение кинетики сорбции катионов Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Co²⁺ показало, что наблюдается первый порядок реакции, что видно на примерах сорбции Al³⁺ (рис. 16) и Zn²⁺ (рис.17).

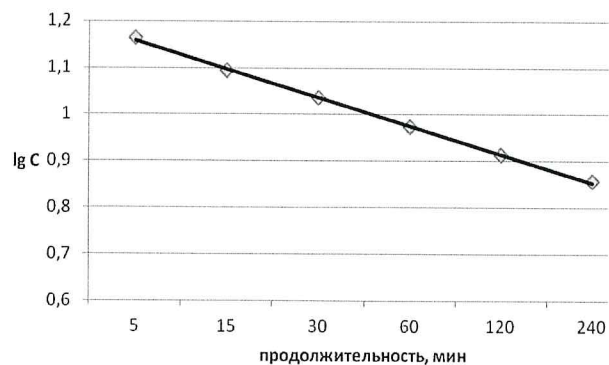


Рисунок 16. Кинетическая зависимость сорбции Al³⁺ на ДОУ

Скорость сорбции катионов Al³⁺ с достоверной вероятностью 0,998 описывается уравнением:

$$\lg C = -0,06t + 1,219$$

где C – концентрация катионов Al³⁺ в растворе после контакта с углем, мг/л

t – продолжительность контакта с углем, мин

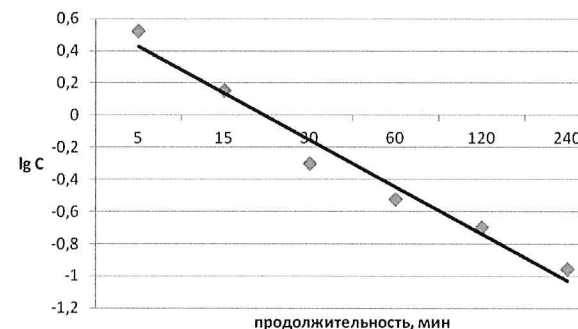


Рисунок 17. Кинетическая зависимость сорбции Zn²⁺ на ДОУ

Скорость сорбции катионов Zn²⁺ с достоверной вероятностью 0,968 описывается уравнением:

$$\lg C = -0,290t + 0,716$$

где C – концентрация катионов Zn²⁺ в растворе после контакта с углем, мг/л

t – продолжительность контакта с углем, мин

На рис. 18 показана зависимость COE ДОУ по катионам Fe³⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Co²⁺ в нейтральной среде от продолжительности контакта.

Максимального значения COE ДОУ по всем катионам, кроме Ni²⁺, достигает за 30 минут.

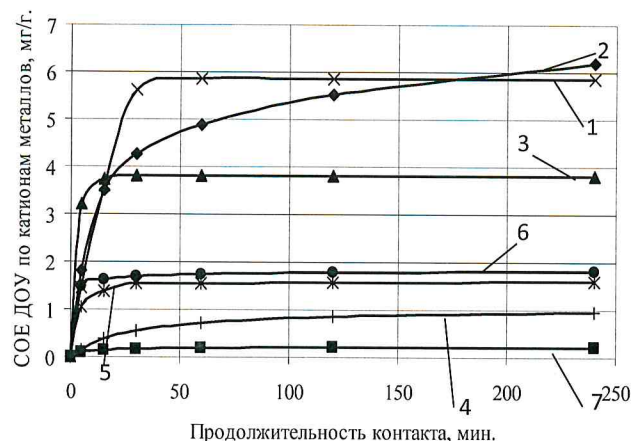


Рисунок 18. Зависимость СЕ ДОУ в нейтральной среде от продолжительности контакта по катионам: 1 – Fe^{3+} ; 2 – Ni^{2+} ; 3 – Fe^{2+} ; 4 – Al^{3+} ; 5 – Zn^{2+} ; 6 – Pb^{2+} ; 7 – Co^{2+} .

Изучена динамическая обменная емкость ДОУ по отношению к раствору, содержащему катионы натрия, алюминия, железа двухвалентного, кобальта, никеля, меди, цинка и свинца.

В соответствии с имеющимися данными по распределению водорастворимых форм катионов металлов в зависимости от pH можно сделать вывод, что при $\text{pH} \approx 2$ большая часть катионов никеля, железа и меди сорбируется на поверхности ДОУ в форме дегидратированных ионов, остальная часть в форме ацидокомплексов. Катионы цинка сорбируются на поверхности ДОУ в форме дегидратированных ионов.

При $\text{pH} \approx 7$ большая часть катионов никеля, железа и меди сорбируется на поверхности ДОУ в форме дегидратированных ионов, остальная часть в форме ацидокомплексов, а малая часть катионов сорбируется на поверхности ДОУ в виде гидросокомплексов (NiOH^+ , FeOH^+ , CuOH^+). При $\text{pH} \approx 2$ катионы цинка сорбируются на поверхности ДОУ в форме дегидратированных ионов, а при $\text{pH} \approx 7$ часть в форме гидросокомплексов (ZnOH^+).

В шестой главе «Экспериментальная оценка свойств УМ, полученных на основе березовой древесины» приведены результаты испытаний УМ с целью доочистки питьевой воды, очистки сортировки в ликеро-водочном производстве и очистке травильных растворов цинковального производства.

Работы по доочистке питьевой воды проводились на Западной фильтровальной станции г. Екатеринбурга. Лабораторная установка по доочистке состояла из 6 фильтров, заполненных активным древесным углем и установленных после действующего песчаного фильтра N 8. Три фильтра работали на опытном образце активного древесного угля, полученном по технологии УГЛТА. Время контакта воды с углем составляло 2,4 и 8 минут. Три других фильтра для сравнения работали в тех же условиях на промышленном активном угле марки БАУ-А производства ПО «Сорбент» (г. Пермь). Вода после фильтров отводилась в канализацию. По стандартным методикам постоянно определялись такие показатели как цветность и окисляемость воды до и после фильтров, периодически - содержание аммиака, железа, алюминия и хлорпроизводных. Через 4 месяца после начала испытаний проведена регенерация угольной загрузки фильтров и дальнейшие испытания проведены на регенерированных углях.

В результате проведенных испытаний установлено, что доочистка питьевой воды активным древесным углем позволяет устойчиво очищать воду до требуемого стандартом качества. Статистическая обработка результатов эксперимента показала, что полученный в УГЛТА уголь превышает по своим сорбционным и эксплуатационным характеристикам промышленный уголь БАУ-А. При его использовании окисляемость, т.е. общую загрязненность воды удается устойчиво снизить с 3 до 1.5...2 единиц. Показано, что активный древесный уголь после регенерации практически полностью восстанавливает свою эффективность. Результаты испытаний показали, что один килограмм угля способен доочистить как минимум 100 куб. м воды при времени контакта в пределах четырех минут. Испытания аналогичных образцов угля в лаборатории кафедры водного хозяйства и технологии воды УГТУ-УПИ подтвердили полученные данные. Уголь рекомендован в качестве загрузочного материала для фильтров питьевой воды типа «Акварос».

По результатам испытаний разработаны исходные данные для проектирования установки по производству активного древесного угля. Разработанная технология позволяет получать все марки дробленого угля типа БАУ, что дает возможность получать угли как для очистки питьевой воды, так и для других потребителей - для энергетики, пищевой, фармацевтической промышленности, медицины и других.

Работы по очистке сортировки в ликеро-водочном производстве проводились на АООТ «Алкона», где было поставлено две установки, также с углями различного происхождения. Испытания проводились на адсорберах вертикального типа с нижней подачей сортировки. В одной из колонок находился дробленый березовый активный уголь из опытной партии, полученной на кафедре ХТД УГЛТА, в другую колонку был загружен промышленный активный уголь марки БАУ-А производства АО «Сорбент» (г. Пермь).

Продолжительность контакта опытного и промышленного АУ с сортировкой была одинаковой и составляла 5 часов. Ежедневно отбирались пробы и проводилось фотоэлектроколориметрическое определение содержания альдегидов и сивушных масел в очищенной смеси по ГОСТ 5363-93. Результаты испытаний подвергались статистической обработке.

В результате испытаний показано, что концентрация примесей альдегидов в сортировке после очистки опытным углем составляет 76%, а сивушных масел 86% от концентрации после очистки промышленным углем. Активный уголь, полученный по новой технологии, улучшает органолептические свойства водки и его можно рекомендовать к применению в ликеро-водочном производстве для очистки сортировки.

Испытание ДОУ (с целью, главным образом, возврата цинка в производственный цикл) проводилось на отработанных травильных растворах цинкового отделения ОАО «Северский трубный завод». На рис. 19 показана зависимость концентрации катионов Fe^{2+} и Zn^{2+} на выходе из колонки от объема пропущенного через колонку элюата. Концентрации катионов металлов в растворе на выходе из колонки определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрофотометра с индуктивно связанной плазмой Spektroflame фирмы Spekra.

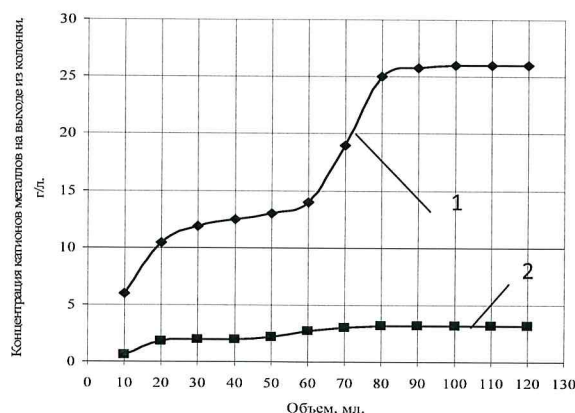


Рисунок 19. Зависимость концентрации катионов металлов от объема элюата:

1 – Zn^{2+} ; 2 – Fe^{2+} .

Из рис. 19 видно, что катионы Fe^{2+} сорбируются на ДОУ лучше, чем катионы Zn^{2+} . В сильноокислой среде функциональные группы на поверхности сорбента становятся

недиссоциированными, то есть поверхностные группы адсорбента неионогенны. Следовательно, процесс адсорбции идет на нейтральной поверхности ионообменника. Катионы Fe^{2+} адсорбируются на поверхности древесного окисленного угля в виде ацидокомплексов, что объясняет его способность сорбироваться в большей степени, чем катионы Zn^{2+} . Вследствие сильной сольватации катионы Zn^{2+} имеют высокую подвижность и меньшее сродство к поверхности ДОУ по сравнению с катионами Fe^{2+} .

Катионы Zn^{2+} последовательно заполняют поры угля, начиная с объемного заполнения микропор, заканчивая послойным заполнением мезопор, чем можно объяснить наблюдаемую зависимость концентрации катионов Zn^{2+} в элюате от продолжительности на выходе из колонки. Данный факт подтверждает, что УМ относятся к наносистемам, т.к. их свойства зависят от размера пор.

Регенерация соляной кислотой в статичных условиях позволила практически полностью вымыть катионы металлов с поверхности ДОУ. Качественные показатели ДОУ не снизились в течение 10 циклов сорбции-десорбции катионов Fe^{2+} и Zn^{2+} .

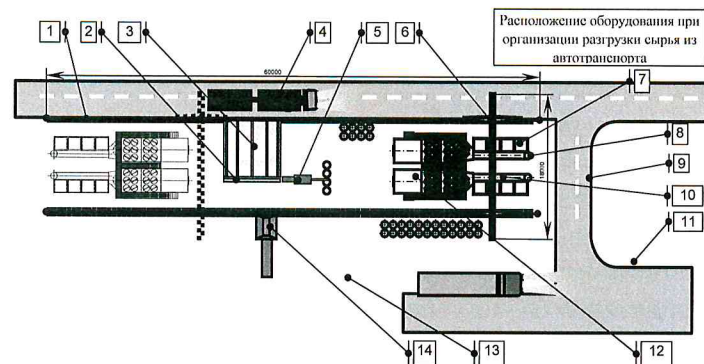
В седьмой главе «Разработка энерго- и ресурсосберегающей технологии производства УМ на основе березовой древесины» показаны результаты реализации научно-обоснованных технических и технологических решений в области совершенствования производства УМ на основе березовой древесины.

В разработанной технологии пиролиза березовой древесины реализованы следующие мероприятия по ресурсо- и энергосбережению:

- вовлечение в переработку ресурсов березовой древесины в виде сучьев, вершинника и тонкомера;
- переработка твердых отходов производства;
- утилизация избыточного тепла экзотермической реакции пиролиза древесины.

Избыточное тепло пиролизных установок используется или для обогрева жилых помещений, или для сушки древесины.

Вариант планировочного решения для организации производства 320 т / мес. древесного угля на основе березовой древесины с применением установок типа МПРУ (модульная пиролизная ретортная установка) представлен на рис. 21.



Поз.	Наименование
1	Подкрановые пути
2	Подающий транспортер
3	Эстакада для сырья (на 40-50 куб.м.)
4	Место разгрузки сырья из автотранспорта козловым краном
5	Процессор для колки дров
6	Кран козловой грузоподъемность 3,2 т, пролет 11 м, консоль 3,5 м
7	Сушильные камеры (входят в комплект установки МПРУ-22С)
8	Дымовая труба
9	Транспортные проезды
10	Дымоход от установки к дымовой трубе
11	Площадка для разворота автотранспорта под погрузку древесного угля
12	Установка МПРУ-22С производительность 80 т древесного угля в месяц
13	Склад древесного угля
14	Бункер с транспортером

Рисунок 21. Вариант планировочного решения для установки типа МПРУ.

В разработанной технологии УМ реализованы следующие мероприятия по ресурсо- и энергосбережению:

- разработка гибких технологий, обеспечивающих получение УМ из разных видов березовой древесины;
- снижение энергозатрат при получении УМ.

Гибкость разработанной технологии заключается в возможности изменения ассортимента получаемых УМ в зависимости от конъюнктуры (БАУ, ОУ, ДОУ).

Снижение энергозатрат при получении УМ достигается за счет повышения коэффициента утилизации водяного пара при активации и снижения температуры воздуха при окислении угля.

Предлагается осуществлять активацию березового угля-сырца в печи с зигзагообразной вставкой, с последующей классификацией. Фракция, соответствующая активному углю марки БАУ-А, направляется на окисление в реактор. Технологическая схема показана на рис. 22.

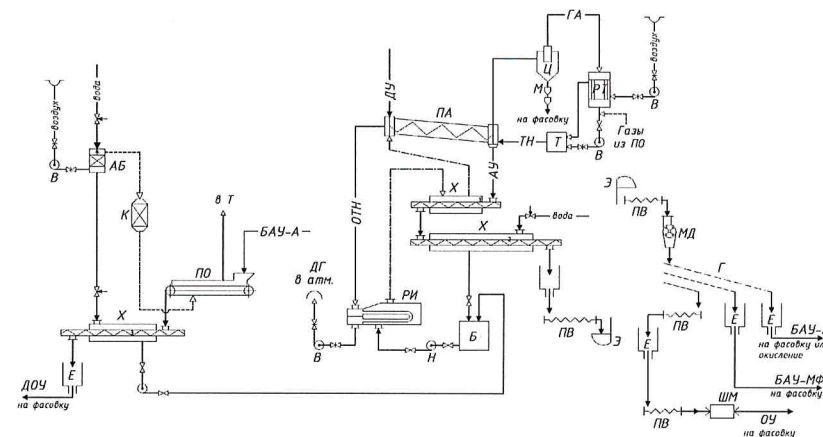


Рисунок 22. Технологическая схема производства окисленных и активных углей из древесного угля:

Аппараты: ПО – реактор; ПА – печь активации; РИ – рекуператор-испаритель; РТ – рекуператор; X_1 , X_2 – холодильники первой и второй ступени, соответственно; X_3 – холодильник ДОУ; К – калорифер; ББ – барботер; ДШ – дозатор шлюзовый; ПВ – питатель винтовой; П – питатель; Э – элеватор; МД – молотковая дробилка; ШМ – шаровая мельница; Г – грохот; Т – топка; Ц – циклон; В – вентилятор; Б – бункер; М – затвор типа «мигалка»; Б – бак.

Потоки: ТН – теплоноситель; ОТН – отработанный теплоноситель; ГА – газы активации; ДУ – древесный уголь; АУ – активный уголь; ДГ – дымовые газы; ДОУ – древесный окисленный уголь.

Древесный уголь (ДУ) подается в печь активации (ПА). Печь активации (ПА) представляет собой аппарат барабанного типа с зигзагообразной вставкой. Внешним теплоносителем в процессе активации являются дымовые газы, получаемые при сжигании газов активации (ГА) в топке (Т). Газы активации отделяются от пыли активного угля в циклоне (Ц) и через рекуператор (РТ) вентилятором (В) подаются на сжигание. Угольная

пыль, осевшая в циклоне, подается на фасовку через затвор типа мигалка (М) в качестве активного угля марки ОУ. Готовый теплоноситель (ТН) с температурой 950 °С подается в печь активации противотоком. Отработанный теплоноситель (ОТН) после печи активации с температурой 530..535 °С направляется в рекуператор-испаритель (РИ), где он частично отдает тепло на испарение воды, а затем выбрасывается в атмосферу вентилятором (В) в виде дымовых газов (ДГ).

После печи активации активный уголь (АУ) сначала поступает на охлаждение в шнековый холодильник первой ступени (Х₁), где охлаждается водяным паром до 300 °С, а затем в шнековый холодильник (Х₂), где охлаждается водой до 50 °С. Вода-хладоагент проходит три стадии подогрева (Х₂, РИ, Х₁) и в виде перегретого пара используется в качестве активирующего агента в процессе активации.

После охлаждения активный уголь через бункер (Е) с помощью винтового питателя (ПВ) поступает на цепной элеватор (Э), откуда подается винтовым питателем в молотковую дробилку (МД) на измельчение. После измельчения уголь классифицируется на грохоте (Г), где происходит разделение активного угля на три фракции. Нижняя фракция (менее 0,5 мм) винтовым питателем (ПВ) через бункер (Е) подается на доизмельчение в шаровую мельницу (ШМ) и далее направляется на фасовку в качестве активного угля марки ОУ. Средняя фракция отбирается в виде готового продукта активного угля марки БАУ-МФ. Верхняя фракция с размерами частиц 1...3,6 мм подается на фасовку в качестве активного угля марки БАУ-А либо в реактор (ПО), для получения древесного окисленного угля (ДОУ).

В зависимости от производительности по древесному окисленному углю активный уголь марки БАУ-А подается в реактор (ПО), куда также подается воздух вентилятором (В), прошедший через насадочный абсорбер (НБ) и подогретый до необходимой температуры в калорифере (К). Отработанные газы окисления подаются в топку (Т). ДОУ из печи окисления через холодильник (Х₃) подается в бункер (Е), откуда направляется на фасовку.

Разработанная технология УМ позволяет более чем в три раза (с 1220 до 3910 руб.) увеличить стоимость продукции, производимой в настоящее время из 1 м³ березовой древесины и обеспечить устойчивое развитие лесозаготовительных предприятий.

Внедрение результатов исследований осуществлялось:

- путем разработки и промышленной эксплуатации установок пиролиза березовой древесины в Северо-Западном, Центральном, Приволжском, Уральском и Сибирском Федеральном округах РФ

- при разработке исходных данных для проектирования производства активных углей на ООО «Верхне-Синячихинский ЛХЗ»
- при опытных испытаниях активного угля для очистки сортировки на ООО «Алкона»
- при опытных испытаниях активного угля для доочистки питьевой воды на Западной фильтровальной станции (Екатеринбург)
- при опытных испытаниях окисленного угля для очистки стоков цинковального производства на ООО «Северский трубный завод»
- при опытных испытаниях УМ для кондиционирования воды, применяемой в пивоварении, на ООО «Щербаковский пивзавод»
- при совершенствовании учебного процесса

ВЫВОДЫ:

1. Системный анализ технологии УМ на основе березовой древесины позволил выявить основные ресурсы повышения ее эффективности:
 - вовлечение в переработку малоценной березовой древесины – тонкомера и сучьев
 - переработка некондиционного древесного угля
 - использование избыточного тепла процесса пиролиза
 - увеличение степени утилизации водяного пара в процессе активации древесного угля
 - снижение рабочей температуры процесса окисления активного угля
2. Впервые установлена зависимость выхода ДУ от суммы содержания целлюлозы и лигнина в исходной древесине, зависимость содержания нелетучего углерода в ДУ от содержания целлюлозы в исходной древесине.
3. Получены адекватные математические модели зависимости выхода и свойств АУ из разных видов березовой древесины. Впервые установлена зависимость эффективности активации ДУ от отношения «лигнин : целлюлоза» в исходной древесине.
4. Впервые получен ДОУ путем окисления АУ влажным воздухом (пат. РФ № 71655) при температуре 250⁰С и изучена его обменная емкость по отношению к катионам алюминия, железа, кобальта, никеля, меди, цинка и свинца в нейтральной и кислой среде.
5. Результаты испытаний АУ по доочистке питьевой воды показали, что один килограмм угля способен доочистить как минимум 100 куб. м воды при времени контакта в пределах четырех минут. При испытаниях в ликеро-водочном производстве показано, что концентрация примесей альдегидов в сортировке после очистки опытным углем составляет 76%, а сивушных масел 86% от концентрации после очистки промышленным углем.

6. Совместное применение АУ и ДОУ (патент РФ № 96367) обеспечивает доочистку артезианской воды от анионов и катионов металлов до требований ТИ 10-5031536-79-90 (вода для пивоварения).
7. Впервые с применением УМ на основе березовой древесины получен пентаоксид ванадия с чистотой 98% и выше (пат. РФ № 2515154).
8. Применение нового режима пульсирующего давления в процессе парогазовой активации (пат. РФ № 2051097) позволяет увеличить производительность реакторов в 2 раза, а степень утилизации водяного пара – до 70% от теоретического.
9. Показано, что применение нового способа и устройства для осаждения жидких продуктов пиролиза на угле (а.с. СССР № 17011734, пат. РФ № 118960) позволяет упростить технологию брикетирования угольной мелочи
10. Разработанная технология УМ позволяет более чем в три раза (с 1220 до 3910 руб.) увеличить стоимость продукции, производимой в настоящее время из 1 м³ березовой древесины и обеспечить устойчивое развитие лесозаготовительных предприятий. При реализации результатов диссертационной работы экономятся древесные ресурсы, происходит увеличение занятости населения и развитие инфраструктуры, улучшается экологическая обстановка.

Публикации автора, отражающие содержание работы

1. Юрьев Ю.Л. Древесный уголь. Справочник /автор и составитель Ю.Л.Юрьев. Екатеринбург: изд-во «Сократ». - 2007. - 184 с.: илл. – ISBN 978-5-88664-298-8.

Учебные пособия, рекомендованные для использования в учебном процессе

2. Пиролиз древесины. Учеб. пособие) / Юрьев Ю.Л.; Урал. гос. лесотехн. акад. Екатеринбург, 1997. – 99 с. - ISBN 5-230-25619-2. (Рекомендовано Министерством общего и профессионального образования РФ в качестве учебного пособия для студентов ВУЗов, обучающихся по специальности «Технология химической переработки древесины)

Статьи в изданиях из списка ВАК

3. Смердов В.В. Опыт получения древесного угля из отходов лесозаготовок / В.В.Смердов, А.Е.Щепин, Ю.Л.Юрьев // «Гидролизная и лесохимическая промышленность». - 1984. - №8, – С. 23-24
4. Юрьев Ю.Л. Зависимость свойств древесноугольных брикетов от породы древесины и условий брикетирования / Ю.Л.Юрьев, И.И.Марков, Р.Б.Шагеев // «Гидролизная и лесохимическая промышленность». - 1985. - №4. – С. 11-12

5. Тихомиров В.В. Новая технология подготовки сырья для пиролиза / В.В.Тихомиров, Р.Н.Цветков, В.В.Смердов, Н.М.Морозов, Ю.Л.Юрьев // «Гидролизная и лесохимическая промышленность». – 1989. - №1. – С. 21-22
6. Орлов В.П. Выбор рационального типа конвективной сушилки для измельченной древесины / В.П.Орлов, Ю.Л.Юрьев // «Лесной журнал». – 1991. - №4. – С. 123
7. Юрьев Ю.Л. О сырье для получения активных углей БАУ / Ю.Л.Юрьев, Н.А. Ничков // «Гидролизная и лесохимическая промышленность». – 1991. - № 8. – С.10
8. Юрьев Ю.Л. Статистические характеристики уровня качества древесного угля Ашинского завода / Ю.Л.Юрьев, В.С.Таланкин, М.Ю.Попкова, В.В.Лукиянов // «Гидролизная и лесохимическая промышленность». – 1992. - №1. – С. 26-27
9. Юрьев Ю.Л. Направления использования некондиционного древесного угля / Ю.Л.Юрьев, Н.А.Ничков // «Гидролизная и лесохимическая промышленность». - 1992. - №3. - С.23
10. Орлов В.П. К вопросу о сжигании парогазовой смеси от пиролиза древесины / В.П.Орлов, Ю.Л.Юрьев // «Лесной журнал». – 1999. - №4. – С. 128
11. Юрьев Ю.Л. Проблемы аппаратного оформления процессов переработки измельченной древесины в активные угли / Ю.Л.Юрьев, В.П.Орлов, С.А.Панюта, Т.В.Штеба // «Лесной журнал». – 2000. - №5-6. - С. 52-57
12. Юрьев Ю.Л. Термохимическая переработка древесины в условиях лесопромышленного предприятия / Ю.Л.Юрьев, А.В.Солдатов // «Лесной журнал». -2005. - №3. - С. 113-118
13. Гиндулин И.К. Исследование процесса окисления активного древесного угля кислородом воздуха / И.К.Гиндулин, Ю.Л.Юрьев, С.В.Еранкин, Л.А.Петров // «Химия растительного сырья». – 2007. - №4. - С. 117-120
14. Петров Л.А. Свойства древесного окисленного угля / Петров Л.А., Юрьев Ю.Л., Гиндулин И.К., Еранкин С.В. // «Лесной вестник». - 2008. - №3. - С.161-163
15. Юрьев Ю.Л. Катионообменные свойства древесного окисленного угля / И.К.Гиндулин, С.В.Еранкин, В.Т.Суриков // «Лесной журнал». – 2009. - №3. - 108-111
16. Юрьев Ю.Л. Применение модифицированных древесных углей для улучшения солевого состава воды в пивоварении / Ю.Л.Юрьев, Т.М.Панова, Н.А.Дроздова // «Лесной журнал». – 2010. - №1. - С. 134-138
17. Юрьев Ю.Л. Исследование возможности применения древесного угля для стабилизации пива / Ю.Л.Юрьев, Т.М.Панова, Н.А.Дроздова, К.Ю.Тропина // «Лесной журнал». - 2010. - №5. - С. 120-124

18. Пономарев О.С. Брикетирование некондиционного древесного угля / О.С.Пономарев, И.К.Гиндулин, Ю.Л.Юрьев // «Лесной журнал» - 2012. - №2. - С. 103-105
 19. Дроздова Н.А. Активация березового и осинового угля / Дроздова Н.А., Юрьев Ю.Л. // «Вестник Казанского технического университета». - 2012. - №13. - С. 147-149
 20. Пономарев О.С. Варианты производства древесноугольных брикетов / О.С.Пономарев, И.К.Гиндулин, Ю.Л.Юрьев // «Лесной журнал» - 2013. - №1. - С. 107-111
 21. Дроздова Н.А. Изучение сорбционных свойств активного угля в статических условиях / Дроздова Н.А., Юрьев Ю.Л. // «Вестник Казанского технического университета». - 2013. - №19. - С. 83-85
 22. Юрьев Ю.Л. Доочистка артезианской воды с применением модифицированных древесных углей / Юрьев Ю.Л., Дроздова Н.А., Панова Т.М. // «Вестник Казанского технического университета». - 2013. - №19. - С. 85-87
- Статьи в реферируемых журналах и сборниках научных трудов**
23. Юрьев Ю.Л. О возможности утилизации парогазовой смеси, образующейся при углежжении / В.П.Орлов // «Лесохимия и подсочка». - 1988. - №1. С.9
 24. Демин И.А. Применение активных древесных углей для доочистки питьевой воды / И.А.Демин, Т.В.Штеба, Ю.Л.Юрьев // Перспективные материалы, технологии, конструкции. Сб. научных трудов 4 всеросс. конф. - Красноярск. - 1998. - С.547
 25. Орлов В.П. Проблемы сушки в гидролизной и лесохимической промышленности / В.П.Орлов, Ю.Л.Юрьев // Экологические проблемы и химические технологии. Сб. научных трудов УГЛТА. - Екатеринбург. - 2000. - С.90-93
 26. Стахровская Т.В. Разработка технологии активации древесных углей / Т.Е.Стахровская, С.А.Панюта, Т.В.Штеба, Ю.Л.Юрьев // Экологические проблемы и химические технологии. Сб. научных трудов УГЛТА. - Екатеринбург. - 2000. - С.93-98
 27. Еранкин С.В. Исследование процесса окисления активного древесного угля кислородом воздуха / Еранкин С.В., Гиндулин И.К., Юрьев Ю.Л. // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века. Труды II междунар. Евразийского симпозиума. - Екатеринбург. - 2007. - С.52-56
 28. Чернышов В.Ф. К вопросу об очистке высокоцветных природных вод методом углевания / Чернышов В.Ф., Юрьев Ю.Л., Насадюк О.В., Михалева Т.Ю. // Урал промышленный - Урал полярный: социально - экономические и экологические проблемы лесного комплекса. Сб. м-лов VI междунар. науч.-технич. конф. - УГЛТУ, Екатеринбург - 2007. - С.305-307

29. Юрьев Ю.Л. Исследование адсорбции высших спиртов на активных углях различных марок / Юрьев Ю.Л., Чернышов В.Ф., Назарова Л.В., Карамышева Т.С. // Урал промышленный - Урал полярный: социально - экономические и экологические проблемы лесного комплекса. Сб. м-лов VI междунар. науч.-технич. конф. - УГЛТУ, Екатеринбург. - 2007. - С.307-311
30. Добрынина С.В. Древесный уголь из осинового сырья / Добрынина С.В., Пономарев О.С., Палтусова Е.А., Климов Л.А., Гиндулин А.К., Юрьев Ю.Л. // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века. Труды III междунар. Евразийского симпозиума. - Екатеринбург. - 2008. - С.46-49
31. Ловыгина Д.О. Подготовка воды для пивоварения с помощью модифицированных древесных углей / Ловыгина Д.О., Макарова К.Ю., Дроздова Н.А., Панова Т.М., Юрьев Ю.Л. // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века. Труды III междунар. Евразийского симпозиума. - Екатеринбург - 2008. - С. 66-70
32. Бетковский В.В. Зависимость показателей качества березового древесного угля от температуры пиролиза / Бетковский В.В., Гиндулин А.К., Дедков А.А., Пономарев О.С., Юрьев Ю.Л. // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века. Труды IV междунар. Евразийского симпозиума. - Екатеринбург. - 2009. - С.106-109
33. Бетковский В.В. Термомодифицированная древесина / В.В.Бетковский, С.А.Самойленко, И.К.Гиндулин, Юрьев Ю.Л. // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века. Труды V междунар. Евразийского симпозиума. - Екатеринбург. - 2010. - С.144-146
34. Пономарев О.С. Экономическая эффективность производства древесноугольных брикетов / О.С.Пономарев, Ю.Л.Юрьев // Деревообработка: технологии, оборудование, менеджмент XXI века. Труды IV междунар. Евразийского симпозиума. - Екатеринбург. - 2010. - С.154-157
35. Штеба Т.В. Пожарная и экологическая опасность производства и транспортировки древесного угля / Т.В. Штеба, П.М. Штеба, Ю.Л.Юрьев // Пожарная и аварийная безопасность. М-лы V Международной научно-практической конференции. Иваново, 24 ноября 2010 г. Ч.1/Под общей редакцией И.А. Малого. - Иваново: ИВИ ГПС МЧС России, 2010. - 397 с.
36. Тропина К.Ю. Применение нанопористых материалов в промышленной технологии / Тропина К.Ю., Дроздова Н.А., Панова Т.М., Юрьев Ю.Л. // Деревообработка:

- технологии, оборудование, менеджмент XXI века. Труды IV междунар. Евразийского симпозиума. – Екатеринбург. – 2011. – С.178-184
37. Пономарев О.С. К вопросу об использовании неликвидной осиновой древесины в энергетике / О.С.Пономарев, Д.Е.Сидорик, Ю.Л.Юрьев // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления. М-лы. докладов междунар. науч.-тех. конф. – Минск, БГТУ. – 2011. – С. 144-145
 - Тезисы докладов на всероссийских и международных конференциях**
 38. Юрьев Ю.Л. Новая технология производства древесных активных углей / Ю.Л.Юрьев, С.А.Панюта // Чистая вода Урала. Тезисы докл. международной выставки-семинара. – Екатеринбург. – 1995. – С. 66
 39. Орлов В.П. Новая технология производства древесного угля / В.П.Орлов, Ю.Л.Юрьев // Экономическая реформа в России: проблемы, дискуссии, пути развития. Тезисы докл. всеросс. конф. - Екатеринбург, 15-17 апреля. – 1996. - С.11-12
 40. Юрьев Ю.Л. Изменение пористой структуры древесной матрицы в процессе термообработки / Ю.Л.Юрьев, Т.В.Штеба, В.Э.Семенов // Строение, свойства и качество древесины. Тезисы докл. 2 Междунар. симпозиума. - М. - 1996. - С. 89-90,
 41. Штеба Т.В. Новая технология получения активных древесных углей / Т.В. Штеба, И.А. Демин, Ю.Л.Юрьев // III Всероссийское совещание «Лесохимия и органический синтез». Тезисы докладов. – Сыктывкар. - 1998. – С, 235
 42. Yuriev Y Manufacture and application of the plant-based sorbents / Yuriev Y, Demin Y, Shteba T // II Int. Simposium «Chosen processes at the Chem. Wood Processing». - Zvolen, Slovakia. – 1998. - p.215
 43. Юрьев Ю.Л. Исследование процесса пиролиза березовой щепы древесины разного качества / Ю.Л.Юрьев, Т.В.Штеба, И.А.Демин, Т.А.Куприянова, К.В.Полякова, А.Б.Цеулин // Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса. Тезисы докл. междунар. конф. - Екатеринбург - 1999,- С. 177
 44. Ткачев К.В. Разработка технологии получения активного угля – сорбента для очистки воды / К.В.Ткачев, Т.Е.Стаховская, Т.В.Штеба, И.А.Демин, Юрьев Ю.Л. // «Чистая вода России 99». Тезисы докл. междунар. симпозиума и выставки. - Екатеринбург. – 1999. - С. 130-131
 45. Yuriev Y. To a problem on selection adhesives for carbon composite materials / Yuriev Y // XIV Int. Symp. «Adhesives in wood-working industry». - Vinne, Slovakia. – 1999. pp.95-96
 46. Юрьев Ю.Л. Получение древесного угля из отходов деревообрабатывающей промышленности / Ю.Л.Юрьев, В.И.Матюхин, Ю.С.Жуков, А.Н.Созинов // «Экологические проблемы промышленных регионов». Тезисы докл. между. выставки «Уралэкология. Техноген. Metallurgia-2000», Екатер., с.74-75
 47. Юрьев Ю.Л. Некоторые проблемы термохимической переработки древесного сырья смешанного породного состава / Ю.Л.Юрьев // Материалы докл. междунар. научно-технич. конф. «Леса Европейского региона – устойчивое управление и развитие», Минск, 4-6 декабря 2002, с.192-194
 48. Юрьев Ю.Л. Некоторые проблемы сырьевой базы и качества древесного угля / Ю.Л.Юрьев // Тезисы докл. между. конф. «Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса», Екатеринбург, 2003, с.255-258
 49. Юрьев Ю.Л. Основные проблемы термохимической переработки лиственной древесины / Ю.Л.Юрьев // М-лы между.научно-технич.конф.,посвящ.75-летию АЛТИ-АГТУ, Архангельск, 2004, с.290-292
 50. Юрьев Ю.Л. Основные критерии выбора технологии термохимической переработки древесных отходов / Ю.Л.Юрьев // «Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса». Тез. докл. 5 междунар. науч.-техн. конф., УГЛТУ, Екатеринбург, 2005, с.258-259
 51. Еранкин С.В. Сорбция ионов металлов на окисленном угле / Еранкин С.В., Гиндулин И.К., Юрьев Ю.Л., Петров Л.А., Суриков В.Т. // Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта. Сб. тезисов докл. всеросс. конф. с междунар. участием. Новосибирск, ин-т катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 2007,с.188-190
 52. Штеба Т.В. К вопросу о экологической опасности производства и переработки древесного угля / Штеба Т.В., Юрьев Ю.Л. // Безопасность критичных инфраструктур и территорий. Тезисы докладов II Всеросс.конф. - Екатеринбург: УрО РАН. – 2008. - С.250-252
 53. Юрьев Ю.Л. Применение нанопористых систем в промышленной биотехнологии / Макарова К.Ю., Дроздова Н.А., Панова Т.М., Ю.Л.Юрьев // Биотехнология: состояние и перспективы развития. М-лы Пятого Московского междунар. конгресса, ч.1 (Москва, 16-20 марта 2009г.). - М.: ЗАО «Экспо-биохим-технологии», РХТУ им.Д.И.Менделеева. - С. 405-406
 54. Юрьев Ю.Л. Древесный уголь и проблемы экологии / Ю.Л.Юрьев // Экологические проблемы животных и человека. Сб. докл. II междунар. симпозиума (29-30 октября 2009 г.) – Новосибирск. – 2010. - С. 60-62

55. Пономарев О.С. Снижение экологической и пожарной опасности производства древесного угля / О.С.Пономарев, И.К.Гиндулин, Ю.Л.Юрьев // Формирование регионального лесного кластера: социально-экономические и экологические проблемы и перспективы лесного комплекса. М-лы VIII междунар. науч.-тех. конф.- Екатеринбург: Урал. Гос. лесотехн. ун-т. – 2011. – С. 152-154
56. Тропина К.Ю. Использование нанопористых материалов в биотехнологии / К.Ю.Тропина, Н.А.Дроздова, Т.М.Панова, Ю.Л.Юрьев // Формирование регионального лесного кластера: социально-экономические и экологические проблемы и перспективы лесного комплекса. М-лы VIII междунар. науч.-тех. конф.- Екатеринбург: Урал. Гос. лесотехн. ун-т. – 2011. – С. 173-175
57. Юрьев Ю.Л. Термохимическая модификация древесины / Ю.Л.Юрьев, В.В.Бегковский, С.А.Самойленко // Формирование регионального лесного кластера: социально-экономические и экологические проблемы и перспективы лесного комплекса: матер. VIII междунар. науч.-тех. конф.- Екатеринбург: Урал. Гос. лесотехн. ун-т. – 2011. – С. 188-190

Патенты

58. А.с.17011734 СССР, МКИ С 10 L 5/14. Способ получения шихты для брикетирования / Ю.Л.Юрьев, В.А.Климов; заявитель Уральский лесотехнический институт им. Ленинского комсомола. - № 4790967/26; заявл.26.12.89; опубл. 30.12.91. Бюл. № 48. -2 с.: ил.
59. Пат. 1808003 СССР, МПК⁵ С 10 В 53/02. Способ получения древесного угля / Ю.Л.Юрьев, В.П.Орлов (СССР); заявитель и патентообладатель Уральский лесотехнический институт им. Ленинского комсомола. - № 4847679/04; заявл. 09.07.90; опубл. 07.04.93, бюл. № 13. – 3 с.
60. Пат. 2051097 Российская Федерация, МПК⁶ С 01 В 31/10, С 23 С 8/00. Способ активации карбонизованных материалов / Панюта С.А., Юрьев Ю.Л., Стахровская Т.Е., Шишко И.И.; заявитель и патентообладатель Уральский научно-исследовательский институт Научно-производственного объединения «Кристалл». - № 92008212/02; заявл. 25.11.92; опубл. 27.12.95, бюл. № 12. – 3 с.: ил.
61. Пат. 71655 Российская Федерация, МПК⁸ С 10 В 1/04. Устройство для получения окисленного древесного угля / Юрьев Ю.Л., Гиндулин И.К.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет». - № 2007141817/22; заявл. 12.11.07; опубл. 20.03.08, бюл. № 8. – 3 с.: ил.

62. Пат. 74914 Российская Федерация, МПК⁸ С 10 В 1/04, С 10 В 53/02. Устройство для получения древесного угля / Самойленко С.А., Юрьев Ю.Л., Мехренцев А.В., Жевлаков А.Н.; заявитель и патентообладатель Самойленко С.А. - № 2008106598/22; заявл. 20.02.08; опубл. 28.07.08, бюл. № 20. – 3 с.: ил.
63. Пат. 76644 Российская Федерация, МПК⁸ С 10 В 1/02. Реторта / Самойленко С.А., Юрьев Ю.Л., Мехренцев А.В., Жевлаков А.Н.; заявитель и патентообладатель Самойленко С.А. - № 2008114950/22; заявл. 16.04.08; опубл. 27.09.08, бюл. № 27. – 3 с.: ил.
64. Пат. 81675 Российская Федерация, МПК⁸ В 27 J 7/00. Факел / Самойленко С.А., Юрьев Ю.Л., Мехренцев А.В., Жевлаков А.Н.; заявитель и патентообладатель Самойленко С.А. - № 20081137739/22; заявл. 22.09.08; опубл. 27.03.09, бюл. № 9. – 3 с.: ил.
65. Пат. 96367 Российская Федерация, МПК⁹ С 02 F 1/00. Устройство для подготовки воды / Дроздова Н.А., Тропина К.Ю., Пономарев О.С., Юрьев Ю.Л.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет». - № 2010107111/22; заявл. 26.02.10; опубл. 27.07.10, бюл. № 21. – 3 с.: ил.
66. Пат. 98189 Российская Федерация, МПК⁹ С 10 L 5/00. Установка для пиролиза древесины / Пономарев О.С., Юрьев Ю.Л., Гиндулин И.К.; заявитель и патентообладатель Пономарев О.С. - № 2010120370/05; заявл. 20.05.10; опубл. 10.10.10, бюл. № 28. – 3 с.: ил.
67. Пат. 110678 Российская Федерация, МПК⁹ В 27 J 7/00. Факел / Юрьев Ю.Л., Самойленко С.А., Мехренцев А.В., Лашко П.А.; заявитель и патентообладатель Юрьев Ю.Л., Самойленко С.А. - № 2011114261/13; заявл. 12.04.11; опубл. 27.11.11, бюл. № 33. – 3 с.: ил.
68. Пат. 110679 Российская Федерация, МПК⁹ В 27 J 7/00. Факел / Юрьев Ю.Л., Самойленко С.А., Мехренцев А.В., Лашко П.А.; заявитель и патентообладатель Юрьев Ю.Л., Самойленко С.А. - № 2011114290/13; заявл. 12.04.11; опубл. 27.11.11, бюл. № 33. – 3 с.: ил.
69. Пат. 118960 Российская Федерация, МПК⁹ С 10 В 53/00. Установка для производства древесного угля и шихты / Пономарев О.С., Юрьев Ю.Л.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет» - № 2012106263/04; заявл. 21.02.12; опубл. 10.08.12, бюл. № 22. – 2 с.: ил.

70. Пат. 128298 Российская Федерация. МПК⁹ F 27 В 1/00. Углевыхигательная печь / Самойленко С.А., Малинкин В.А., Юрьев Ю.Л., Балакирев В.А., заявитель и патентообладатель Самойленко С.А., Малинкин В.А.- № 201248219/04; заявл. 12.11.12; опубл. 20.05.13, бюл. № 14. – 2 с.: ил
71. Пат. 128299 Российская Федерация. МПК⁹ F 27 В 1/00. Углевыхигательная печь / Самойленко С.А., Малинкин В.А., Юрьев Ю.Л., Балакирев В.А., заявитель и патентообладатель Самойленко С.А., Малинкин В.А.- № 201248222/04; заявл. 12.11.12; опубл. 20.05.13, бюл. № 14. – 2 с.: ил
72. Пат. 128300 Российская Федерация. МПК⁹ F 27 В 1/00. Углевыхигательная печь / Самойленко С.А., Малинкин В.А., Юрьев Ю.Л., Балакирев В.А., заявитель и патентообладатель Самойленко С.А., Малинкин В.А.- № 201248224/04; заявл. 12.11.12; опубл. 20.05.13, бюл. № 14. – 2 с.: ил
73. Пат. 132798 Российская Федерация. МПК⁹ F 27 В 17/00. Углевыхигательная печь / Самойленко С.А., Малинкин В.А., Юрьев Ю.Л., Балакирев В.А., заявитель и патентообладатель Самойленко С.А., Малинкин В.А.- № 201248220/05; заявл. 12.11.12; опубл. 27.09.13, бюл. № 27. – 2 с.: ил
74. Пат. 132799 Российская Федерация. МПК⁹ F 27 В 17/00. Углевыхигательная печь / Самойленко С.А., Малинкин В.А., Юрьев Ю.Л., Балакирев В.А., заявитель и патентообладатель Самойленко С.А., Малинкин В.А.- № 201248221/05; заявл. 12.11.12; опубл. 27.09.13, бюл. № 27. – 2 с.: ил
75. Пат. 2515154 Российская Федерация. МПК⁹ С 22 В 34/22, С 22 В 1/04, С 22 В 3/24, С 22 В 7/04. Способ получения пентаоксида ванадия из ванадийсодержащего шлака / Свиридов А.В., Ординарцев Д.П., Свиридов В.В., Юрьев Ю.Л. – заявитель и патентообладатель Свиридов А.В., Ординарцев Д.П., Свиридов В.В., Юрьев Ю.Л. - № 201245321/02; заявл. 24.10.2012; опубл. 10.05.2014, бюл. № 13. – 7 с.: ил

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с заверенными гербовой печатью подписями просим направлять по адресу: 620100 г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, УГЛТУ, диссертационный совет Д.212.281.002.

Подписано в печать 10.09.2014 Объем 2,0 п.л. Заказ № 243 Тираж 100

620100 г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.

Уральский государственный лесотехнический университет.

Отдел оперативной полиграфии.