



ISSN 1029-5151
ISSN 1029-5143 (online)

A close-up photograph of a cluster of bright yellow flowers with five petals each, set against a background of green leaves and stems. Some flowers are in full bloom, while others are still buds. The lighting is natural, highlighting the texture of the petals and the vibrant colors.

ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

1 • 2020

УДК 676:661.728

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА КАК КОМПОНЕНТА ТОПЛИВНОГО БРИКЕТА

© *А.В. Александров^{1,2}, А.В. Афанасова³, А.П. Руденко^{4*}*

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Большая Морская, 18, Санкт-Петербург, 191186 (Россия), e-mail: IGDALLEX@rambler.ru

² Институт горного дела ДВО РАН, ул. Тургенева, 51, Хабаровск, 680000, (Россия)

³ Санкт-Петербургский горный университет, ВО, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106, (Россия), e-mail: alexandrova10@gmail.com

⁴ Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева, просп. им. газеты «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037, (Россия), e-mail: tolyrudenko@yandex.ru

В статье приведены результаты исследований изменений фракционного состава, теплотворной способности и структуры лигнина как компонента топливного брикета в результате механоактивации на основе интерпретации данных экспериментальных исследований. Предложены критерии механоактивации. Для выявления совместного влияния времени механоактивации и доли технического в композиции брикета применен метод планирования эксперимента. В результате обработки данных было получено регрессионное уравнение для прогноза теплотворной способности брикетов от содержания лигнина и времени его механоактивации и доказана его адекватность. Разработанные методы и критерии оценки результатов анализа термогравиметрических исследований позволяют прогнозировать эффективность механоактивации и теплотворную способность технического гидролизного лигнина как компонента топливного брикета. При этом варьируя композиционным составом и технологическими параметрами брикетирования, можно прогнозировать получение из древесных отходов топливных брикетов требуемого качества.

Ключевые слова: технический гидролизный лигнин, механоактивация, термографические исследования, энергия активации, критерий механоактивации, топливные брикеты.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-17-00096).

Введение

В современных рыночных условиях проблема повышения конкурентоспособности предприятия непосредственно связана с улучшением качества выпускаемой продукции, ресурсо- и энергосбережением. Большое количество работ посвящено процессам интенсификации переработки различных типов сырья [1–5].

При современном уровне использования лесных ресурсов фактор полноты их использования является основополагающим. Из трех основных направлений переработки древесины в качестве строительных материалов, топлива и источника сырья для химических продуктов на последнее приходится 13% мирового объема заготовок, или около 2,6 млрд м³. Но из этого количества до сих пор эффективно используются лишь углеводные компоненты. Производимые попутно при получении сульфатной целлюлозы 40 млн т/год лигнина, 5 млн т/год технических лигносульфатов (ТЛС – сухое вещество сульфитных щелоков отходов целлюлозно-бумажного производства) и многотоннажные отвалы гидролизных производств – технический гидролизный

Александров Александр Васильевич – заведующий кафедрой «Машины автоматизированных систем», доктор технических наук, профессор, e-mail: IGDALLEX@rambler.ru

Афанасова Анастасия Валерьевна – аспирант кафедры Обогащения полезных ископаемых, e-mail: afanasyaov-10@yandex.ru

Руденко Анатолий Павлович – профессор кафедры «Технологии композиционных материалов и древесиноведения», доктор технических наук, профессор, e-mail: tolyrudenko@yandex.ru

ема заготовок, или около 2,6 млрд м³. Но из этого количества до сих пор эффективно используются лишь углеводные компоненты. Производимые попутно при получении сульфатной целлюлозы 40 млн т/год лигнина, 5 млн т/год технических лигносульфатов (ТЛС – сухое вещество сульфитных щелоков отходов целлюлозно-бумажного производства) и многотоннажные отвалы гидролизных производств – технический гидролизный

* Автор, с которым следует вести переписку.

лигнин (ТГЛ) используются лишь на 0.1%. В основном эти продукты, называемые отходами, сжигаются или выводятся в отвал [6, 7]. Решение проблемы комплексной переработки растительной биомассы является одной из востребованных задач. Большое количество работ посвящено использованию различных видов физико-энергетического и химического воздействий [6–11].

Одним из вариантов переработки лигносодержащего сырья является термическая активация в присутствии химических соединений [12]. Важной характеристикой исходного сырья и получаемого из него топлива является теплотворная способность. Наиболее точным методом определения теплоты сгорания является сгорание образца в калориметрической бомбе. Однако когда это невозможно, необходимо развитие косвенных методов расчета. Существует более 150 эмпирических уравнений для расчета теплоты сгорания. Наиболее используемые методы основываются на данных элементного или химического анализа, а также на зольности сырья [13–14]:

$$Q = 19.914 - 0.2324 \cdot A, \quad (1)$$

$$Q = 18.96016 - 0.22527 \cdot A, \quad (2)$$

где Q – теплота сгорания, МДж/кг; A – зольность образца, %.

Работами ряда авторов показано, что отличительной особенностью является способность лигнина переходить в вязкопластическое состояние при воздействии высокого давления — порядка 100 МПа [6, 13, 14]. Это обстоятельство способствовало развитию одного из перспективных направлений переработки ТГЛ – брикетированию.

Практикой установлено, что колебания состава и дисперсности ТГЛ зависят больше от метода и режима выделения, чем от природы древесины (табл. 1, 2).

В работе [15] проведен расчет теплоты сгорания лигноцеллюлозы с применением различных уравнений и сравнение полученных данных с эмпирическими. Установлено, что актуальной задачей является разработка комплексного подхода к оценке теплотворной способности образцов лигносодержащего сырья и повышение качества сырья с использованием различных методов воздействия [16–19].

Переработка отвалов гидролизной промышленности с позиций использования технического гидролизного лигнина становится все более актуальной. Отсутствие крупнотоннажной переработки технического гидролизного лигнина может привести к значительным экологическим проблемам.

Цель работы – исследование изменений фракционного состава, теплотворной способности и структуры лигнина как компонента топливного брикета в результате механоактивации на основе интерпретации данных термографических исследований и разработка комплексного подхода к оценке теплотворной способности лигносодержащего сырья.

Таблица 1. Элементный состав ТГЛ ряда гидролизных заводов

Лигнин	Содержание, % (масс.) на абсолютно сухое бензольное вещество		
	С	Н	S
Архангельского завода	63.98	5.70	0.23
Ленинградского завода	63.01	5.63	0.37

Таблица 2. Дисперсность ТГЛ

Лигнин	Содержание фракций [% (масс.)] с размером частиц, мм				
	7–1	1–0.1	0.1–0.01	0.01–0.001	Потери
Архангельского завода	31.2	48.0	11.0	9.8	–3.0
Ленинградского завода	17.9	50.0	27.2	11.2	±0.3

Материалы и методы исследования

Объект исследования – технический гидролизный лигнин – крупнотоннажные отходы гидролизного производства. Механоактивация (МА) ТГЛ проводилась как в агатовой ступке (вариант 1), так и с использованием высокоскоростной планетарной мельницы Еmax (вариант 2). Максимальная скорость – 2000 об/мин, а также инновационная форма размольного стакана позволяют достичь высокой эффективности обработки в результате

ударного воздействия и сил трения. Сочетание формы и круговых движений размольного стакана значительно улучшает эффективность перемешивания образца, а также сужает диапазон распределения по размерам по сравнению с другими типами мельниц. Анализ фракционного состава и измерение удельной поверхности частиц проводилось с использованием метода лазерной дифракции на приборе Mastersizer 2000.

Термогравиметрические исследования проводились на анализаторе SDT Q-600 фирмы TA Instruments (США), позволяющем одновременно регистрировать изменения массы образца (термогравиметрический анализ) и процессы сопровождающиеся выделением или поглощением тепла (дифференциальная сканирующая калориметрия и термический анализ).

При проведении исследований реализовывались следующие методы и подходы: определение теплотворной способности топлива в калориметре типа Берто для твердого топлива производилось согласно ГОСТ 147-2013. Содержание органического углерода исследовалось с применением анализатора TOC-V (Shimadzu). Низкая зольность и высокая теплота сгорания также являются факторами, положительно влияющими на качественные характеристики топливного брикета. Брикетирование проводилось с использованием таблеточного пресса PP-25 и специально изготовленных пресс-форм для варьирования размеров брикета.

Анализ данных термогравиметрических исследований

Кинетика термического разложения ТГЛ определялась на основе анализа экспериментально полученных данных термоаналитических кривых, термоаналитический сигнал которых может быть выражен суммарной энтальпией для дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), и суммарной потерей массы для термогравиметрии (ТГА). Методики обработки экспериментальных данных приведены в работах [22, 25, 27].

Наиболее популярными методами кинетического анализа являются: дифференциальный анализ Фридмана [26], интегрально-кинетический анализ Озавы-Флина-Уолла [20, 24], метод Киссинджера [21].

В данной работе использован дифференциальный метод Фридмана [23].

По этому методу кинетическая модель Фридмана (КМФ) для n -го порядка реакции имеет вид:

$$y = \ln A + n \ln(1 - x) + \left(\frac{-E_a}{R}\right) z, \quad (3)$$

где $y = \ln(dx/dt)$, $z = 1/T$.

Зависимость логарифма скорости конверсии dx/dt от $1/T$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой равен:

$$m = \frac{E_a}{R}. \quad (4)$$

Графическая визуализация термограмм до и после механоактивации приведена на рисунках 1, 2.

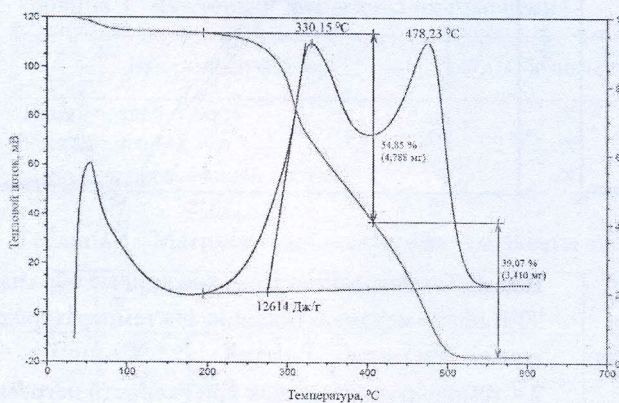


Рис. 1. Результаты ТГА и ДСК исходного ТГЛ в воздушной среде при скорости нагрева 10 °С/мин

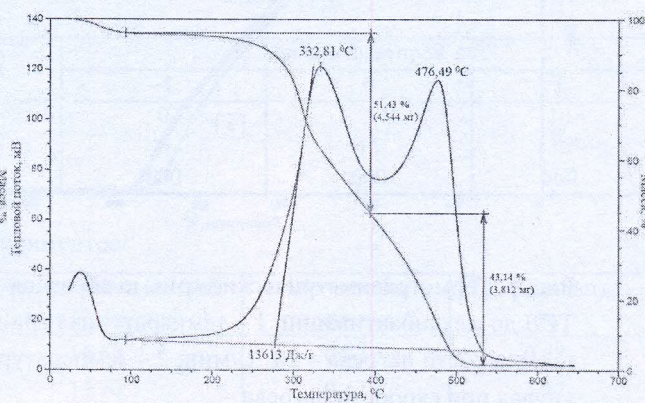


Рис. 2. Результаты ТГА и ДСК механоактивированного по варианту 2 (20 мин) ТГЛ в воздушной среде при скорости нагрева 10 °С/мин

На рисунках 3 и 4 представлены термические кривые, полученные при разных скоростях нагрева (5, 10 и 20 °С/мин) для образцов до и после механоактивации. Аналогичные данные получены для образцов березы и сосны различного фракционного состава и изготовленных из них топливных брикетов при варьировании фракционного и композиционного составов.

Для расчета энергии активации зададимся точками расчета степеней превращения при термической деструкции $x = 0.02; 0.10; 0.18; 0.26; 0.34; 0.42; 0.50; 0.58; 0.66; 0.74; 0.82; 0.90$ и 0.98 . При этом степень превращения рассчитаем по формуле

$$x = \frac{m_n - m_t}{m_n - m_k}, \quad (5)$$

где m_n – масса образца в момент начала регистрации измерений, г; m_k – масса образца в конечный момент регистрации измерений, г; m_t – масса образца в момент времени t , г.

Регистрация измерений начинается при температуре около 50 °С, нагреваясь до этой температуры, образец теряет часть массы, поэтому берем температуру, соответствующую началу измерений. Полученные значения степеней превращения округляются до двух знаков после запятой, и выделяется интервал температур, соответствующих данному значению степени превращения. Вычисляется среднее значение температуры в этом интервале. Данные расчеты повторяем для всех заданных степеней превращения. Построение графиков проводим в координатах $\ln(\beta dx/dt)$ от $1000/T$, где β – скорость нагрева образца. В методическом подходе Фридмана для построения набора прямых с одинаковой степенью разложения используется модифицированный график в координатах логарифм скорости реакции – обратная температура (рис. 5). Каждая группа параллельных прямых соответствует одной стадии с постоянным значением энергии активации.

Среднее значение энергии активации ТГЛ в соответствии с расчетными данными составляет 141.2 кДж/моль. Результаты реализации расчета энергии активации по алгоритму, подробно представленному для лигнина, составили для березы 272 кДж/моль, для сосны – 162 кДж/моль. При условии аддитивности вклада каждого компонента топливных брикетов построены зависимости прогнозной энергии активации топливного брикета в зависимости от процентного соотношения компонентов.

Анализ данных показывает увеличение энергии активации образца во всем интервале степеней превращения. Коэффициент активации K_a может быть определен как отношение энергии активации образца после механоактивирования (E_{a1}) к энергии активации исходного образца. Средняя величина K_a составила 1.25 при времени активирования 5 минут, что позволяет сделать вывод об увеличении потенциальной энергии взаимодействия компонентов топливных брикетов на 25%.

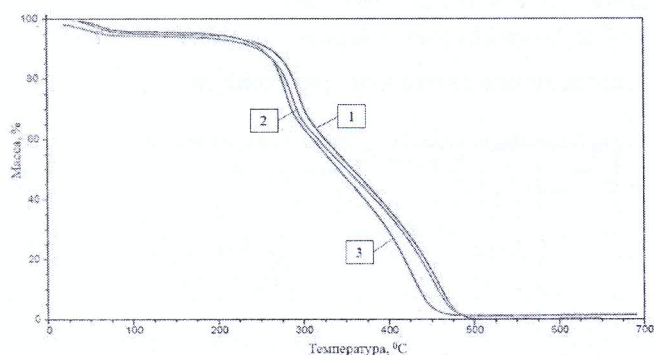


Рис. 3. Термогравиметрические кривые образцов ТГЛ до механоактивации. 1 – температурная кривая при скорости нагрева – 20 °С/мин; 2 – температурная кривая при скорости нагрева – 10 °С/мин; 3 – температурная кривая при скорости нагрева – 5 °С/мин

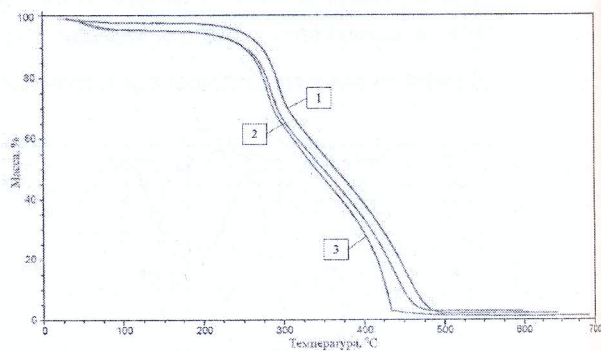


Рис. 4. Термогравиметрические кривые образцов ТГЛ после механоактивации. 1 – температурная кривая при скорости нагрева – 20 °С/мин; 2 – температурная кривая при скорости нагрева – 10 °С/мин; 3 – температурная кривая при скорости нагрева – 5 °С/мин

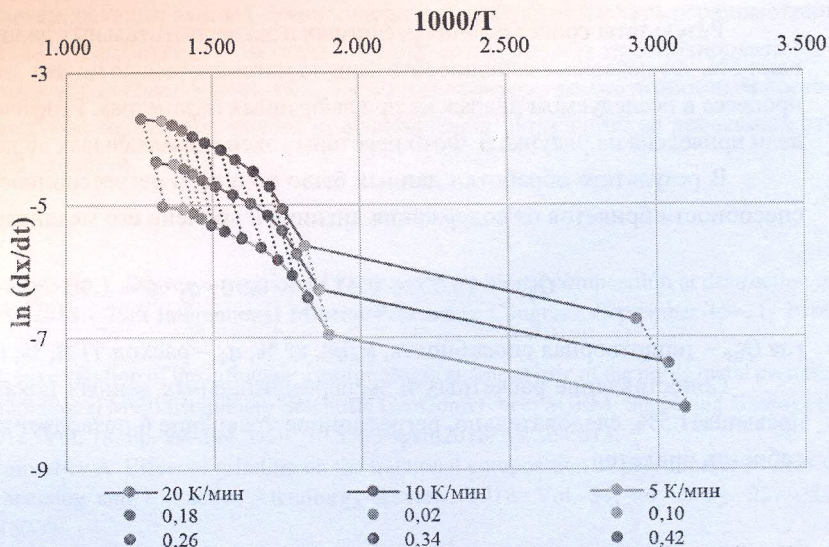


Рис. 5. Линеаризация термогравиметрических данных по методу Фридмана

Обоснование композиционного состава брикета с учетом времени активации ТГЛ

Для выявления совместного влияния времени механоактивации и доли ТГЛ в композиции брикета применен метод планирования эксперимента. Метод проведения эксперимента с использованием матрицы планирования позволяет получить статистические математические модели процессов, используя факторное планирование, регрессионный анализ и движение по градиенту. С этой целью была построена матрица планирования, соответствующая дробно-факторному эксперименту (план Коно на кубе K^0) [27].

Применяемая матрица планирования, близкая к D-оптимальному, обладает свойствами равномерности и ротатабельности, имеет малое число опытов. Меньшее число опытов по сравнению с матрицами ротатабельного центрального композиционного эксперимента (РЦКЭ) достигается за счет уменьшения числа опытов, имеющих равные дисперсии выходного параметра. Выбор плана был обусловлен его экономичностью и хорошими статистическими характеристиками.

В качестве параметра оптимизации Y рассматривались теплотворная способность брикета в зависимости от содержания ТГЛ и времени его активации. Выбранные для исследования факторы, а также диапазоны их варьирования приведены в таблице 3. Матрица планирования и результаты проведенных экспериментов, а также результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных приведены в таблице 4.

Проведена проверка адекватности полученных математических моделей, проверка однородности дисперсий. Критерий Кохрена = 0.2802, что меньше табличного критерия Кохрена, равного 0.4775; критерий Фишера равен 2.101, что также меньше табличного значения, равного 2.8, что подтверждает адекватность модели.

Таблица 3. Факторы и диапазоны их изменения

Выбранный фактор	Обозначение	Уровни факторов		
		-1	0	1
Время воздействия	X_1	0	5	10
Расход лигнина, г/г	X_2	0	15	30
Давление прессования, кгс/см ²	X_0	600	600	600

Таблица 4. Матрица планирования и результаты экспериментов

№ п/п	Уровни факторов		Экспериментальное значение Q_{br} , МДж/кг	Расчетное значение Q_{br} , МДж/кг (уравнение 6)	Абсолютное отклонение Δ	Погрешность, %
	X_1	X_2				
1	X_1	X_2	14.45	14.52	0.07	0.48
2	1	1	15.23	15.70	0.47	3.17
3	-1	-1	15.41	15.55	0.14	0.94
4	1	1	12.61	12.82	0.21	1.42
5	1	0	13.53	13.65	0.12	0.81
6	-1	0	13.56	13.78	0.22	1.48
7	0	1	15.65	15.95	0.30	2.02
8	0	-1	14.83	14.95	0.12	0.81
9	0	0	17.62	17.86	0.24	1.34

Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных показали, что расхождение не превышает 5%, это позволяет использовать данную математическую модель для прогноза технологических показателей процесса в исследуемом диапазоне при выбранных параметрах. Графическая визуализация прогностической модели приведена на рисунке 6. Фото некоторых экспериментальных образцов приведены на рисунке 7.

В результате обработки данных было получено регрессионное уравнение для прогноза теплотворной способности брикетов от содержания лигнина и времени его механоактивации:

$$Q_{br} = 16.17 + 0.41 \cdot t - 0.90 \cdot q_1 \cdot t - 1.90 \cdot q_1^2 - 0.21 \cdot t^2, \quad (6)$$

где Q_{br} – теплотворная способность, мДж, кг %, q_1 – расход ТГЛ, %; t – время механоактивации, мин.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных показало, что расхождение между ними не превышает 5%, следовательно, регрессионное уравнение 6 позволяет адекватно оценивать теплотворную способность брикетов.

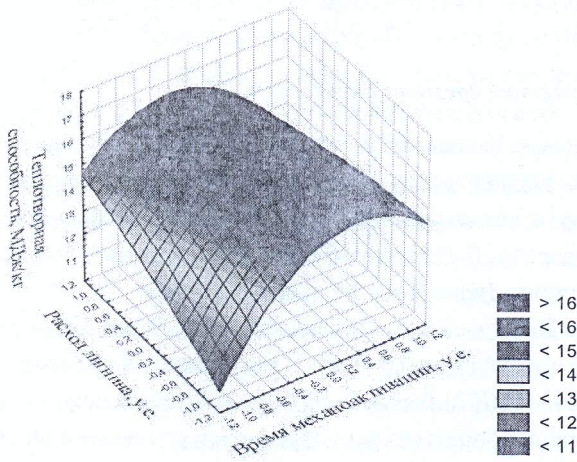


Рис. 6. Визуализация зависимости теплотворной способности брикета от расхода ТГЛ и времени его механоактивации

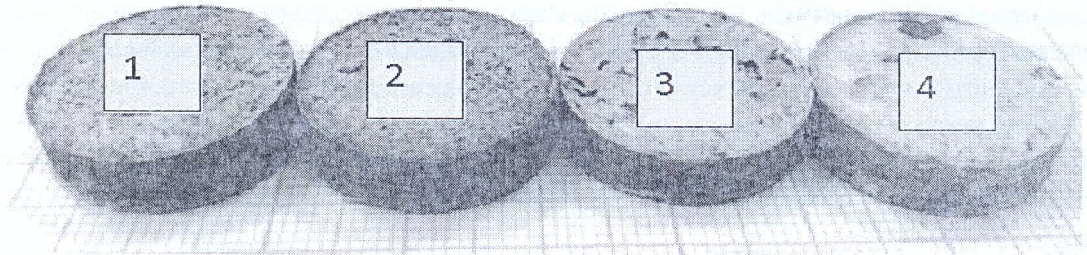


Рис. 7. Фото топливных брикетов при варьировании композиционного состава. 1, 2, 3 – с добавкой ТГЛ (10, 15, 5% соответственно), 4 – монобрикет из опилок

Заключение

Разработанные алгоритм и методы оценки результатов анализа термографических исследований позволяют прогнозировать теплотворную способность топливных брикетов. Результаты зависимости энергии активации от композиционного состава и времени механоактивации показывают неаддитивный вклад каждого компонента. Это можно объяснить положительным влиянием добавки ТГЛ, которая способствует улучшению равномерности структуры брикета при термопластификации лигнина. Можно предположить, что неаддитивность является следствием эффекта, физический смысл которого состоит в следующем: в процессе взаимодействия компонентов брикета, объединенных в систему, происходит их синхронизация под воздействием как внешних, так и внутренних факторов и технологическое поведение каждого отдельного компонента приобретает согласованную направленность. Результирующий эффект такого когерентно-коллективного действия получается иным, нежели простая сумма эффектов действий каждого компонента в отдельности.

Таким образом, на основании интерпретации данных технологической диагностики и термогравиметрии предложены критерии механоактивации. Разработанные методы и критерии позволяют прогнозировать эффективность механоактивации и теплотворную способность ТГЛ. При этом варьируя композиционным составом и технологическими параметрами брикетирования, можно прогнозировать получение из древесных отходов топливных брикетов требуемого качества.

Список литературы

1. Nikolaeva N., Romashev A., Aleksandrova T. Degree evaluation of grinding on fractional composition at destruction of polymineral raw materials // IMPC 2018 - 29th International Mineral Processing Congress, September 15–21, 2018, Moscow, Pp. 474–480.
2. Korchevenkov S., Aleksandrova T. Investigation of the influence a morphologic characteristic of the noble metal particles on gravity efficiency devices // International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM: Surveying Geology & mining Ecology Management. 2018. Vol. 18. Pp. 99–104. DOI: 10.5593/sgem2018/1.4/S04.013.
3. Nikolaeva N., Aleksandrova T., Romashev A. Effect of grinding on the fractional composition of polymineral laminated bituminous shales // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2018. Vol. 39, no. 4. Pp. 231–234. DOI: 10.1080/08827508.2017.1415207.
4. Aleksandrova T.N., Nikolaeva N.V., Potemkin V.A. Beneficiation of carbonaceous rocks: New methods and materials // Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects 11th Conference of the Russian-German Raw Materials. 2018. Pp. 391–398.
5. Korchevenkov S.A., Aleksandrova T.N. Preparation of Standard Iron Concentrates from Non-Traditional Forms of Raw Material Using a Pulsed Magnetic Field // Metallurgist. 2017. Vol. 61, no. 5-6. Pp. 375–381. DOI: 10.1007/s11015-017-0503-z.
6. Groom M.J., Gray E.M., Townsend P.A. Biofuels and biodiversity: Principles for creating better policies for biofuel production // Conservation Biology. 2008. DOI: 10.1111/j.1523-1739.2007.00879.x.
7. Равич Б.М., Окладников В.П. и др. Комплексное использование сырья и отходов. М., 1988, 288 с.
8. Александрова Т.Н. Ключевые направления переработки углеродистых пород // Записки Горного института. 2016. Т. 220. С. 568–572. DOI: 10.18454/PMI.2016.4.568.
9. Александрова Т.Н., Рассказова А.В., Прохоров К.В. Разработка технологии брикетирования бурого угольной мелочи на основе связующей композиции из отходов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2012. №9. С. 284–289.
10. Александрова Т.Н., Рассказова А.В. Исследование зависимости качества угольных топливных брикетов от технологических параметров производства // Записки Горного института. 2016. Т. 220. С. 573–577.
11. Маркин В.И., Чепрасова М.Ю., Базарнова Н.Г. Основные направления использования микроволнового излучения при переработке растительного сырья (обзор) // Химия растительного сырья. 2014. №4. С. 21–42. DOI: 10.14258/jcprm.201404597.
12. Микова Н.М., Иванов И.П., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Исследование термощелочной активации лигнина из соломы пшеницы, строения и свойств получаемых активных углей // Химия растительного сырья. 2014. №3. С. 227–234. DOI: 10.14258/jcprm.1403227.
13. Godin B., Lamaudiere S., Agneessens R., Schmit T., Goffart J.P. Chemical composition and biofuel potentials of a wide diversity of plant biomasses // Energy & Fuels. 2013. Vol. 27. Pp. 2588–2598. DOI: 10.1021/ef3019244.
14. Iye E.L., Bilsborrow P.E. Assessment of the availability of agricultural residues on a zonal basis from medium – to large-scale bioenergy production in Nigeria // Biomass and Bioenergy. 2013. Vol. 48. Pp. 66–74.
15. Бычков А.Л., Денькин А.И., Тихова В.Д., Ломовский О.И. Расчет теплоты сгорания лигноцеллюлозы на основании данных элементного анализа // Химия растительного сырья. 2014. №3. С. 99–104. DOI: 10.14258/jcprm.1403099.
16. Карманов А.П., Деркачева О.Ю. Применение ИК-Фурье-спектроскопии для исследования лигнинов травянистых растений // Химия растительного сырья. 2012. №1. С. 61–70.
17. Guo Yu., Yu K., Wang Z., Xu H. Effects of activation condition on preparation of porous carbon from rice husk // Carbon. 2000. Vol. 41. Pp. 1645–1648.
18. Babel K., Jurewicz K. KOH activated lignin based nanostructured carbon exhibiting high hydrogen electroadsorption // Carbon. 2008. Vol. 46. Pp. 1948–1956.
19. Литвинцев В.С., Мельникова Т.Н., Ятлукова Н.Г., Литвинова Н.М. Механоактивация в процессах рудоподготовки // Горный журнал. 2006. №6. С. 95–96.
20. Koga N. Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. Vol. 113. Pp. 1527–1541. DOI: 10.1007/s10973-012-2882-5.
21. Flynn J.H. Wall L.A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data // Polymer Letters. 1966. Vol. 4, no. 5. Pp. 323–328.
22. Opfermann J., Wilke G., Ludwig W. et al. Thermische Analyseverfahren in Industrie und Forschung // VI. Herbstschule Meisdorf. Jena, 1991. Pp. 51–79.
23. Techniques and Applications // Handbook of thermal analysis and calorimetry. Ed. S. Vyazovkin. Amsterdam, 2008. Pp. 503–538.

24. Ozawa T. Non-isothermal kinetics of consecutive reactions // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000. Vol. 60. Pp. 887–894.
25. ASTM 698-05 Standard test method for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials // *Annual book of ASTM standards*. West Conshohocken, PA., 2005. Vol. 14.02. Pp. 226.
26. Friedman H.L. New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data// *Journal of Polymer Science: Polymer Letters*. 1969. Vol. 7, no. 1. Pp. 41–46.
27. Пен Р.З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства. Красноярск, 1982. 192 с.

Поступила в редакцию 12 сентября 2019 г.

После переработки 10 октября 2019 г.

Принята к публикации 19 ноября 2019 г.

Для цитирования: Александров А.В., Афанасова А.В., Руденко А.П. Исследование механоактивации технического гидролизного лигнина как компонента топливного брикета // *Химия растительного сырья*. 2020. №1. С. 355–363. DOI: 10.14258/jcprm.2020016678.

Aleksandrov A.V.^{1,2}, Afanasova A.V.³, Rudenko A.P.⁴ RESEARCH OF MECHANICAL ACTIVATION OF TECHNICAL HYDROLYSIS LIGNIN AS A COMPONENT OF FUEL BRIQUET*

¹*Saint-Petersburg State University Industrial Technology and Design, 18, Bolshaya Morskaya Str., St. Petersburg, 191186 (Russia), e-mail: IGDALLEX@rambler.ru*

²*Mining Institute, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 51, Turgeneva st., Khabarovsk, 680000, (Russia)*

³*Saint-Petersburg Mining University, 2, 21 line, Vasiliyevskiy island, St. Petersburg, 199106, (Russia), e-mail: afanasovaop-10@yandex.ru*

⁴*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660037 (Russia), e-mail: tolyrudenko@yandex.ru*

The results of studies of changes in the fractional composition, calorific value and structure of lignin as a component of the fuel briquette as a result of mechanical activation based on the interpretation of experimental research data are given in the article. Criteria for mechanical activation are proposed. To identify the joint effect of mechanical activation time and the proportion of technical in the composition of the briquette, the experiment planning method was applied. As a result of data processing, a regression equation was obtained for predicting the calorific value of briquettes from the lignin content and the time of its mechanical activation, and its adequacy was proved. The developed methods and criteria for evaluating the results of thermogravimetric studies allow us to predict the efficiency of mechanical activation and the calorific value of technical hydrolysis lignin as a component of fuel briquette. At the same time, by varying the compositional composition and technological parameters of briquetting, it is possible to predict the production of fuel briquettes of required quality from wood waste.

Keywords: technical hydrolysis lignin, mechanoactivation, thermographic studies, activation energy, criteria mechanoactivation, fuel briquettes.

* Corresponding author.

References

1. Nikolaeva N., Romashev A., Aleksandrova T. *IMPC 2018 - 29th International Mineral Processing Congress*. Moscow, 2018, pp. 474–480.
2. Korchevenkov S., Aleksandrova T. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM: Surveying Geology & mining Ecology Management*, 2018, vol. 18, pp. 99–104. DOI: 10.5593/sgem2018/1.4/S04.013.
3. Nikolaeva N., Aleksandrova T., Romashev A. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2018, vol. 39, no. 4, pp. 231–234. DOI: 10.1080/08827508.2017.1415207.
4. Aleksandrova T.N., Nikolaeva N.V., Potemkin V.A. *Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects 11th Conference of the Russian-German Raw Materials*, 2018, pp. 391–398.
5. Korchevenkov S.A., Aleksandrova T.N. *Metallurgist*, 2017, vol. 61, no. 5-6, pp. 375–381. DOI: 10.1007/s11015-017-0503-z.
6. Groom M.J., Gray E.M., Townsend P.A. *Conservation Biology*, 2008. DOI: 10.1111/j.1523-1739.2007.00879.x.
7. Ravich B.M., Okladnikov V.P. etc. *Kompleksnoye ispol'zovaniye syr'ya i otkhodov*. [Complex use of raw materials and waste] Moscow, 1988, 288 p. (in Russ.).
8. Aleksandrova T.N. *Notes of the Mining Institute*, 2016, vol. 220, pp. 568–572. DOI: 10.18454/PMI.2016.4.568 (in Russ.).
9. Aleksandrova T.N., Rasskazova A.V., Prokhorov K.V. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' (nauchno-tekhnicheskiy zhurnal)*, 2012, no. 9, pp. 284–289 (in Russ.).
10. Aleksandrova T.N., Rasskazova A.V. *Zapiski Gornogo instituta*, 2016, vol. 220, pp. 573–577 (in Russ.).
11. Markin V.I., Cheprasova M.YU., Bazarnova N.G. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 4, pp. 21–42. DOI: 10.14258/jcprm.201404597 (in Russ.).
12. Mikova N.M., Ivanov I.P., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 3, pp. 227–234. DOI: 10.14258/jcprm.1403227 (in Russ.).
13. Godin B., Lamaudiere S., Agneessens R., Schmit T., Goffart J.P. *Energy & Fuels*, 2013, vol. 27, pp. 2588–2598. DOI: 10.1021/ef3019244.
14. Iye E.L., Bilsborrow P.E. *Biomass and Bioenergy*, 2013, vol. 48, pp. 66–74.
15. Bychkov A.L., Den'kin A.I., Tikhova V.D., Lomovskiy O.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 3, pp. 99–104. DOI: 10.14258/jcprm.1403099 (in Russ.).
16. Karmanov A.P., Derkacheva O.YU. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2012, no. 1, pp. 61–70 (in Russ.).
17. Guo Yu., Yu K., Wang Z., Xu H. *Carbon*, 2000, vol. 41, pp. 1645–1648.
18. Babel K., Jurewicz K. *Carbon*, 2008, vol. 46, pp. 1948–1956.
19. Litvintsev V.S., Mel'nikova T.N., Yatlukova N.G., Litvinova N.M. *Gornyy zhurnal*, 2006, no. 6, pp. 95–96 (in Russ.).
20. Koga N. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, vol. 113, pp. 1527–1541. DOI: 10.1007/s10973-012-2882-5.
21. Flynn J.H. Wall L.A. *Polymer Letters*, 1966, vol. 4, no. 5, pp. 323–328.
22. Opfermann J., Wilke G., Ludwig W. et al. *VI. Herbstschule Meisdorf*, Jena, 1991, pp. 51–79.
23. Techniques and Applications. In *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Ed. S. Vyazovkin. Amsterdam, 2008, pp. 503–538.
24. Ozawa T. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, vol. 60, pp. 887–894.
25. ASTM 698-05 Standard test method for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials // *Annual book of ASTM standards*. West Conshohocken, PA., 2005, vol. 14.02, pp. 226.
26. Friedman H.L. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters*, 1969, vol. 7, no. 1, pp. 41–46.
27. Pen P.Z. *Statisticheskiye metody modelirovaniya i optimizatsii protsessov tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva*. [Statistical methods of modeling and optimization of pulp and paper production processes]. Krasnoyarsk, 1982, 192 p. (in Russ.).

Received September 12, 2019

Revised October 10, 2019

Accepted November 11, 2019

For citing: Aleksandrov A.V., Afanasova A.V., Rudenko A.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 1, pp. 355–363. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020016678.