

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un ķīmijas fakultāte
Polimērmateriālu institūts

Jānis RIŽIKOVS

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorants

**AKTIVĒTĀS OGLES NO
HIDROTERMISKI APSTRĀDĀTAS UN
GRANULĒTAS KOKSNES**

Promocijas darbs

Zinātniskie vadītāji

Dr. sc. ing.

J. ZANDERSONS

Dr. sc. ing.

J. KAJAKS

Rīga 2010

Promocijas darbs izstrādāts: Rīgas Tehniskās universitātes Polimēru materiālu tehnoloģijas katedrā ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu Nacionālās programmas „Atbalsts doktorantūras programmu īstenošanai un pēcdoktorantūras pētījumiem” projekta „Atbalsts RTU doktorantūras attīstībai” ietvaros.



Darba zinātniskie vadītāji:

Dr. sc. ing. JĀNIS ZANDERSONS

Dr. sc. ing. JĀNIS KAJAKS

2010. gadā iesniegts aizstāvēšanai Rīgas Tehniskās universitātes Ķīmijas inženierzinātnes nozares Promocijas padomē RTU P- 02

PATEICĪBAS

Izsaku pateicību saviem promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem Dr. sc. ing. Jānim Kajakam un Dr. sc. ing. Jānim Zandersonam par darba vadīšanu, savlaicīgu palīdzību, pacietību un morālu atbalstu darba izstrādes laikā.

Vēlos pateikties visiem maniem kolēģiem, kas praktiski mani atbalstīja disertācijas izstrādāšanas laikā, veicot nepieciešamās analīzes un palīdzot izprast rezultātus. Gribu pateikties LV Koksnes ķīmijas institūta kolēģiem: Ausmai Tardenakai, Baibai Spincei, Aigaram Pāžem, Aivaram Žūriņam, Gaļinai Dobelei, Nikolajam Vedernikovam, Irēnai Krūmai, Bruno un Ingeborgai Andersoniem, Vilhelmīnei Jurkjānei, Aleksandram Aršaņicam, Vladimiram Jakušinam, Dzintrai Vilsonai, Uldim Stirnam, Elīnai Kapačai, Vladimiram Bizikam, Anrijam Verovkinam un Mārim Puķem, kā arī Ungārijas Zinātņu akadēmijas Materiālu un dabas ķīmijas institūta doktorei Emmai Jakab par analīžu veikšanu, palīdzību un noderīgiem padomiem eksperimentālajā darbā.

Sirsnīgs paldies manai sievai, mammai, māsām un draugiem par viņu ticību un atbalstu.

ANOTĀCIJA

Izmantojot iepriekš zināmas un uzlabotas hidrotermiskās un termoķīmiskās koksnes apstrādes metodes, izstrādāta videi draudzīga, ekonomiski izdevīga un Latvijai piemērota baltalkšņa (BA) koksnes pārstrādes tehnoloģija, lai iegūtu augstvērtīgas granulveida aktivētās ogles (GAO). Izstrādātās tehnoloģijas būtība ir tāda, ka BA koksni hidrotermiski apstrādā paaugstinātā temperatūrā ar tvaiku zem spiediena un granulē plakanās matricas granulatorā, iegūstot kvalitatīvu izejvielu GAO ražošanai, tādējādi palielinot BA koksnes konkurētspēju kopējā tirgū.

Ņemot vērā gan vides, gan enerģētiskos aspektus, izvēlēta piemērota hidrotermiskās apstrādes iekārta. Izstrādāti optimāli tehnoloģiskie parametri un izvēlēts izejas koksnes fracionālais sastāvs, lai iegūtā modificētā koksne (MK) saturētu pietiekoši daudz karstā ūdenī šķīstošās vielas (10%), kas granulēšanas procesā darbojas kā saistviela.

Optimizēts granulēšanas process (metode, mitrums un fracionālais sastāvs pirms granulēšanas), kas dod iespēju iegūt izejmateriālu augstvērtīgu GAO iegūšanai.

Izmantojot termogravimetrisko analīzi, izpētīta izejas BA un MK granulu termiskā stabilitāte atkarībā no modificēšanas ilguma. Parādīts, ka palielinoties hidrotermiskās apstrādes laikam, iegūtās MK granulas ir termiski stabilākas, pateicoties lielākam lignīna un celulozes saturam, līdz ar to arī ir lielāks aktivēto ogļu iznākums.

Izstrādāts optimāls karbonizācijas un aktivācijas režīms, lai iegūtu blīvas (tilpumsvars 457 g/l) GAO ar augstu iznākumu (20.9%), zemu noberzumu (4.3%) un pazeminātu pelnu saturu (4.5%). Iegūtās GAO ir ar plaši attīstītu poru sistēmu (BET virsmas laukums 1069.6 m²/g, kopējais poru tilpums 780.9 mm³/g, mikroporu tilpums 304.1 mm³/g) un tām ir augsta adsorbcijas spēja (pēc Joda 973 mg/g, pēc metilēnzilā 88 mg/g, pēc metilvioletā 41 mg/g). Tās ir līdzvērtīgas GAO, kas iegūtas no vispāratzītām blīvām dabas izejvielām (kokosriekstu čaumalām).

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms sastāda 121 lpp. Darbs satur 27 attēlus, 28 tabulas, 12 formulas, 2 pielikumus un tajā izmantoti 132 literatūras avoti.

ANNOTATION

An environmentally friendly, economically beneficial and appropriate for Latvia gray alder (GA) wood processing technology was developed to produce high-quality granular activated carbon (GAC), using previously known and improved hydrothermal and thermochemical wood-processing techniques. The main feature of the technology is improvement of GA wood by hydrothermal pretreatment in a steam media at elevated temperature under pressure with subsequent pelletization in a flat die pelletizator; thereby the competitiveness of the GA wood in the overall market increases.

Taking into account both environmental and energy aspects, appropriate hydrothermal treatment equipment was chosen. As well as optimal hydrothermal pretreatment parameters were developed and fractional composition of the raw material was selected to obtain modified wood (MW) with high enough content of water-soluble substances (10%), which acts as a binder in the pelletization process.

Optimized pelletization process (moisture content, fractional composition and the content of hot water - soluble substances) ensure that the resulting pellets are suitable for obtaining high-quality GAC.

Using thermogravimetric analysis, the thermal stability of the raw GA and MW was examined depending on the hydrothermal treatment time. It is shown that by increasing the duration of hydrothermal pretreatment the thermal stability of the obtained MW pellets also increases due to the higher lignin and cellulose content, wherewith the activated carbon yield is higher.

Optimal parameters of the carbonization and activation process were developed to obtain dense (bulk density 457 g/l) GAC with high yield (20.9%), low abrasion (4.3%) and low ash content (4.5%).

Obtained GAC has a well developed pores structure (BET surface area 1069.6 m²/g, total pore volume 780.9 mm³/g, micropore volume 304.1 mm³/g) and has a high adsorption capacity (iodine 973mg/g, methylene blue 88 mg/g, methylviolet 41 mg/g). GAC properties are similar to those GAO obtained from coconut shells.

The doctoral thesis is written in Latvian, it consists of 121 pages, 27 images, 28 tables, 12 equations and 2 attachments; 132 references were used in the work.

SAĪSINĀJUMI

| | |
|-------|---|
| AO | Aktivētās ogles |
| GAO | Granulveida aktivētās ogles |
| BA | Baltalksnis |
| MK | Modificēta koksne |
| a.s. | Absolūti sauss |
| BET | Brunauers-Emmets-Tellers |
| LC | Lignoceluloze |
| TGA | Termogravimetriskā analīze |
| TG/MS | Termogravimetrija/masspektrometrija |
| I2 | Jods |
| MZ | Metilēnzilais |
| MV | Metilviolētais |
| SEM | Skenējošais elektronu mikroskops |
| kG | Granulu cietība iegūta Amandus Kahl Hardness tester iekārtā |

SATURS

| | |
|---|-----------|
| SATURS | 7 |
| IEVADS | 9 |
| 1. LITERATŪRAS APSKATS | 12 |
| 1.1. AKTIVĒTĀS OGLES | 12 |
| 1.2. AKTIVĒTO OGĻU RAKSTUROJUMS..... | 16 |
| 1.3. AKTIVĒTO OGĻU PIELIETOJUMS..... | 19 |
| 1.4. AKTIVĀCIJAS METODES | 22 |
| 1.5. AKTIVĒTO OGĻU IZEJVIELAS | 26 |
| 1.6. BALTALKŠŅA KOKSNES RAKSTUROJUMS | 27 |
| 1.7. KOKSNES MODIFICĒŠANA - HIDROTERMISKĀ APSTRĀDE | 29 |
| 1.8. GRANULĒŠANAS PROCESS..... | 30 |
| 1.9. KARBONIZĀCIJAS PROCESS | 33 |
| 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA | 38 |
| 2.1. BALTALKŠŅA KOKSNES IZVĒLE..... | 39 |
| 2.2. PARAUGU SAGATAVOŠANA..... | 40 |
| 2.3. DARBA GAITA UN NEPIECIEŠAMĀS IEKĀRTAS..... | 41 |
| 2.3.1. Mitruma noteikšana | 41 |
| 2.3.2. Hidrotermiskā apstrāde..... | 41 |
| 2.3.3. Karstā ūdenī šķīstošo vielu noteikšana..... | 41 |
| 2.3.4. Monosaharīdu, furfuroļa un etiķskābes noteikšana | 42 |
| 2.3.5. Termogravimetriskā analīze (TGA) | 42 |
| 2.3.6. Termogravimetrija/masspektrometrija (TG/MS) | 42 |
| 2.3.7. Elementsastāva noteikšana..... | 42 |
| 2.3.8. Lignīna, celulozes un holoceluložu noteikšana..... | 43 |
| 2.3.9. Plātņu presēšana | 43 |
| 2.3.10. Granulēšana | 43 |
| 2.3.11. Granulu noberzuma noteikšana..... | 43 |
| 2.3.12. Presētās un granulētās modificētās koksnes pārogļošana..... | 44 |
| 2.3.13. Plātņu lieces pretestības noteikšana | 44 |
| 2.3.14. Granulu cietības noteikšana | 44 |
| 2.3.15. Blīvuma noteikšana..... | 44 |
| 2.3.16. Gaistvielu, pelnu un negaistošā oglekļa noteikšana..... | 44 |
| 2.3.17. Pārogļoto paraugu aktivācija..... | 45 |
| 2.3.18. Tilpumsvara noteikšana | 46 |
| 2.3.19. Aktivēto ogļu noberzuma noteikšana..... | 46 |
| 2.3.20. Sadegšanas siltuma noteikšana..... | 46 |
| 2.3.21. Sorbtometrija..... | 46 |

| | |
|--|------------|
| 2.3.22. Aktivēto ogļu adsorbcijas spējas noteikšana | 46 |
| 2.3.23. Skenējošā elektronu mikroskopija..... | 47 |
| 3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS | 48 |
| 3.1. IZEJVIELAS RAKSTUROJUMS..... | 48 |
| 3.2. HIDROTERMISKĀ APSTRĀDE | 49 |
| 3.2.1. Temperatūras izvēle..... | 49 |
| 3.2.2. Eksperimenta rezultātu ietekmējošo faktoru meklēšana..... | 50 |
| 3.2.3. Pilnais faktoreksperimentu plāns..... | 52 |
| 3.2.4. Priekšapstrāde tvaiku caurplūdes reaktorā..... | 54 |
| 3.2.5. Priekšapstrāde pilotiekārtā - autoklāvā..... | 55 |
| 3.2.6. Izmantoto hidrotermiskās apstrādes metožu salīdzinājums..... | 57 |
| 3.3. HIDROTERMISKI APSTRĀDĀTAS KOKSNES GRANULĒŠANA | 59 |
| 3.4. MODIFICĒTAS KOKSNES GRANULU KARBONIZĀCIJA | 60 |
| 3.4.1. Modificētas koksnes granulu termiskā stabilitāte | 60 |
| 3.4.2. Karbonizācijas beigu temperatūras izvēle..... | 69 |
| 3.5. PĀROĢĻOTU MODIFICĒTAS KOKSNES GRANULU AKTIVĀCIJAS REŽĪMA IZVĒLE | 71 |
| 3.6. HIDROTERMISKĀS APSTRĀDES ILGUMA UN IZEJVIELAS FRAKCIONĀLĀ SASTĀVA IETEKME UZ IEGŪTO STARPPRODUKTU UN PRODUKTU ĪPAŠĪBĀM | 76 |
| 3.6.1. Granulēta modificētā koksne | 76 |
| 3.6.2. Pāroģļotas modificētās koksnes granulas | 78 |
| 3.6.3. Granulveida aktivētās ogles | 79 |
| 3.7. GRANULĒŠANAS PROCESA OPTIMIZĀCIJA AUGSTVĒRTĪGU ADSORBENTU IEGUVEI | 81 |
| 3.8. ADSORBCIJAS SPĒJA ATKARĪBĀ NO KARBONIZĀCIJAS BEIGU TEMPERATŪRAS | 86 |
| 3.9. VIRSMAS STRUKTŪRAS PĒTĪJUMI AR SKENĒJOŠO ELEKTRONU MIKROSKOPU | 89 |
| 3.10. TEHNOĻIŠKĀS IZPĒTES PROGRESS UN IEGŪTO AKTIVĒTO OGĻU RAKSTUROJUMS | 92 |
| 3.11. IEGŪTO AKTIVĒTO OGĻU RAŽOŠANAS IZMAKSAS UN PIELIETOJUMS..... | 95 |
| SECINĀJUMI | 99 |
| PUBLIKĀCIJU SARAKSTS | 101 |
| PIELIKUMI | 105 |
| IZMANTOTĀ LITERATŪRA | 112 |

IEVADS

Fosilo dabas resursu — naftas, akmeņogļu un gāzes — cenas pasaulē pieaug, un pašu iegulu kļūst arvien mazāk. Aizvien biežāk dzirdami termini „zaļā enerģija”, „zaļie produkti” un „ilgspējīga attīstība”, kas nozīmē: atjaunojamo dabas resursu pilnīga izmantošana fosilo resursu vietā. Tādēļ jau 20. gadsimta 80. gadu beigās pasaulē aizsākās starptautiski nozīmīgi politiskie procesi, kas iezīmēja izpratnes veidošanos par cilvēka atbildību pret planētu un vidi kopumā. 1987. gadā ANO izveidotā Pasaules Vides un attīstības komisijas ziņojumā „Mūsu kopējā nākotne” pirmoreiz analizēja un raksturoja pasaules attīstības ainu, parādot strupceļu, kādā pasaule nonāks, ja netiks mainīta politiskā domāšana un attieksme pret nesaudzīgo dabas resursu patēriņu, vienlaikus radot milzīgu piesārņojumu apkārtējā vidē. Šajā dokumentā pirmo reizi starptautiski definēta ilgspējīga attīstība, kas nodrošina mūsdienu cilvēku vajadzības, neradot draudus nākamo paaudžu vajadzību apmierināšanai.

1997. gadā tika pieņemts Kioto protokols (Latvija ratificējusi 2002. gadā), kura mērķis ir ierobežot atmosfēras piesārņošanu ar siltumnīcas efektu izraisošām gāzēm, lai tādējādi mazinātu globālo sasilšanu, kas var izraisīt bīstamu Pasaules okeāna līmeņa celšanos un kardināli mainīt visu zemeslodes klimatisko sistēmu [1]. Viens no paņēmieniem šo gāzu samazināšanai atmosfērā ir ražot „zaļus produktus” no atjaunojamiem dabas resursiem un ar ekoloģiski tīru tehnoloģiju palīdzību. Koks ir viena no galvenajām Latvijas dabas bagātībām, tādēļ Latvijas zinātnieki koksnes ķīmijas problēmas ir pamatīgi pētījuši jau ilgu laiku, īpašu uzmanību pievēršot koksnes pārstrādei līdz produktiem ar augstu pievienoto vērtību.

Tēmas aktualitāti nosaka tas, ka Latvijā pašlaik maz ražo eksporta spējīgu ķīmisko produkciju un koksnes izmantošanas koeficients Latvijā ir samērā zems. Stāvokli var uzlabot, ja ražo augstas kvalitātes produktus. Viens no piemēriem ir iegūt aktivēto ogli (AO) no mazvērtīgas un ātraudzīgas koksnes – baltalkšņa (BA). AO apvieno porainus oglekļa materiālus, kas iegūti apstrādājot ogles ar oksidējošām gāzēm vai karbonizējot oglekļa saturošu materiālus ar vienlaicīgu ķīmisko aktivāciju. Visus šos oglekļa materiālus iegūst, lai sasniegtu augstu porainuma pakāpi un lielu iekšējās virsmas laukumu. Daudz un dažādas AO pielietojuma iespējas ir apskatītas vairāk kā 1500 rūpnieciskajos patentos visā pasaulē [2].

Ūdens attīrīšana ir lielākā AO patēriņa pasaules nozare. To ietekmē tīra dzeramā ūdens nepieciešamība un valstu apkārtējās vides augstie normatīvi attiecībā uz notekūdeņiem. Arī citas nozares, kas patērē AO, tādas kā spēkstaciju izplūdes gāzu un automobiļu dzinēja izmešu kontrole, arvien palielinās. Kopējais AO pasaules patēriņš līdz 2012. gadam palielināsies par 5.2% gadā, t.i. no 2007. gada 890.5 tūkstošiem līdz 1.15 miljoniem tonnu 2012. gadā [3]. AO

patēriņš palielināsies, pateicoties izmaiņām valstu regulās un likuma ieviešanai par labu vides aspektiem. Lai apmierinātu pieaugošo pieprasījumu un samazinātu atmosfēras piesārņojumu, nepieciešams izstrādāt jaunas AO iegūšanas metodes un racionāli realizēt tās.

Pulverveida AO, kuras vēsturiski aizņēma lielāko daļu no kopējā patēriņa, pamazām atdod vietu granulveida aktivētajām oglēm (GAO), kuras pasaulē galvenokārt ražo no dabīgi blīva materiāla – kokosriekstu čaumalām. GAO galvenā priekšrocība ir to reģenerācijas iespēja. Pēc šādām AO ir pastāvīgi augošs pieprasījums kā Savienotajās Valstīs tā Rietumeiropas tirgos. Koksnei kā GAO ražošanas izejvielai ir vairāki trūkumi – iegūtās AO ir ar mazu blīvumu un mehānisko izturību. Tādēļ AO, kas ražotas no koksnes, pārsvarā ir pulverveida un to cena ir zema.

Promocijas darba mērķis bija izstrādāt oriģinālu un videi draudzīgu tehnoloģiju, lai no mazvērtīgas lapu koku koksnes, kurai ir zema lietošanas un pievienotā vērtība, iegūtu augstas kvalitātes blīvas un mehāniski izturīgas sīkporainas GAO, kas ir lietojamas gāzes fāzē ar iespēju reģenerēt. Augšminētā produkta izejvielas avotam - BA koksnei, salīdzinot ar citām Latvijā augošām koku sugām, ir priekšrocības: pieejamība, lētums, ātraudzība un spēja augt mazvērtīgās augsnēs, tās bagātinot ar slāpekli.

Promocijas darba izstrādei izvirzīja sekojošus uzdevumus:

- a) pamatojoties uz literatūras datiem, izvēlēties lapu koku koksnes priekšapstrādes un aktivācijas tehnoloģiju tālākiem pētījumiem, ar mērķi iegūt kvalitatīvas GAO;
- b) eksperimentāli noskaidrot enerģētiski izdevīgāko un videi draudzīgāko hidrotermiskās priekšapstrādes tehnoloģiju, lai bez saistvielas varētu granulēt BA koksni;
- c) izvēlēties un izpētīt, kā hidrotermiskās apstrādes parametri (temperatūra, ilgums un frakcionālais sastāvs) ietekmē iegūto modificētās koksnes (MK) paraugu mehāniskās īpašības pēc blīvināšanas, karbonizācijas un aktivācijas;
- d) izvēlēties piemērotāko granulēšanas paņēmieni, lai iegūtu mehāniski izturīgas MK granulas;
- e) izpētīt MK relatīvā mitruma pirms granulēšanas ietekmi uz iegūto granulu, to ogļu un AO īpašībām;
- f) noskaidrot karbonizācijas un aktivācijas optimālos tehnoloģiskos parametrus, balstoties uz augstu produkta iznākumu, mehānisko izturību un poru struktūru;
- g) salīdzināt no MK iegūto GAO īpašības ar citām augstvērtīgām GAO, kas pagatavotas no vispāratzītām izejvielām (kokosriekstu čaumalām);
- h) novērtēt izstrādātās AO ražošanas tehnoloģijas realizācijas iespējas Latvijā un noteikt to pielietošanas sfēras.

Darba zinātniskā nozīme:

- 1) BA koksne, kurā ir daudz hemiceluložu un pentozānu, izvēlēta kā izejmateriāls ierosinātā temata realizācijas prasībām, nepielietot ražošanas tehnoloģijā neorganiskos katalizatorus un apstrādāt koksni tvaika vidē zem spiediena.
- 2) Balstoties uz eksperimentu rezultātā iegūto potenciālo vides piesārņojuma iespējamību un MK pašsaistošām īpašībām, izvēlēta hidrotermiskās apstrādes iekārta un režīmi.
- 3) Izstrādāti jauniegūtās izejvielas granulēšanas parametri (mitrums pirms granulēšanas, frakcionālais sastāvs un karstā ūdenī šķīstošo vielu saturs), lai iegūtās granulas būtu piemērotas augstvērtīgu GAO iegūšanai.
- 4) Izmantojot termiskās gravimetrijas metodes, izpētīta MK granulu termiskā stabilitāte, kas līdz šim nav pētīta.
- 5) Izvēlēti karbonizācijas un aktivācijas parametri, lai iegūtās GAO būtu blīvas, mehāniski izturīgas, mikroporainas dabas un ar visaugstāko iznākumu, rēķinot uz absolūti sausu izejvielas masu. Respektīvi, lai iegūtās GAO īpašības būtu tādas pašas kā AO, kas iegūtas no kokosriekstu čaumalām, kas atzīta par vispiemērotāko dabas izejvielu.

Darba zinātnisko novitāti nosaka tas, ka pētījumu rezultāti ļauj noskaidrot, kā BA koksnes hemiceluložu daļējās noārdīšanās process, neizmantojot neorganiskus katalizatorus, iespaido MK granulu, pārorgļotu granulu un AO struktūras veidošanos, submikroskopisko uzbūvi un īpašības. Izstrādāta jauna kompleksa un videi draudzīga GAO iegūšanas tehnoloģija no modificētas un granulētas BA koksnes. Balstoties uz veikto pētījumu rezultātiem, piedāvātā tehnoloģija apvieno hidrotermiskās apstrādes, granulēšanas un termolīzes metodes, kas sekmē jaunu GAO ražošanas tehnoloģiju attīstību.

Darba praktiskā nozīme:

- 1) Darba rezultātus var izmantot, izstrādājot jaunu videi draudzīgu un Latvijai piemērotu ražotni, kas dos iespēju no atjaunojamiem resursiem, mazvērtīgās BA vai citas lapu koku koksnes, iegūt augstvērtīgas GAO.
- 2) Izstrādātā hidrotermiskās apstrādes un granulēšanas tehnoloģija būtiski uzlabo BA koksnes kā GAO izejvielas īpašības (termiskā stabilitāte, mehāniskā izturība un blīvums), kā rezultātā BA koksne kļūst konkurētspējīgāka tirgū.
- 3) Izstrādāts optimāls karbonizācijas un aktivācijas režīms, lai pēc aktivācijas iegūtu blīvas GAO ar augstu iznākumu, zemu noberzumu un pelnu saturu. Iegūtie adsorbenti darbojas ne tikai gāzes, bet arī šķidrā fāzē ar izmantošanas iespējām farmācijā, ķīmiskajā un pārtikas rūpniecībā, kā arī vides un enerģētikas problēmu risināšanā.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Aktivētās ogles

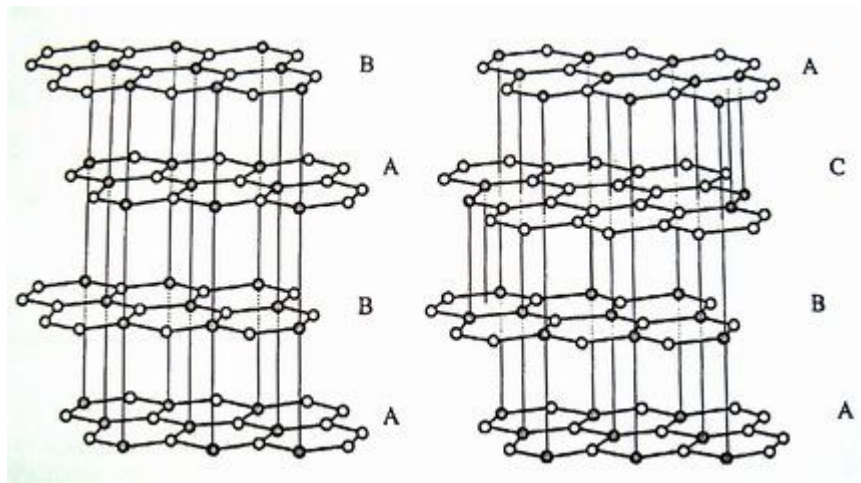
Aktivētās ogles (AO) jēdziens apvieno porainus oglekļa materiālus, kas iegūti, apstrādājot ogles ar oksidējošām gāzēm vai karbonizējot oglekļa saturošus materiālus ar vienlaicīgu ķīmisko aktivāciju. Visus šos oglekļa materiālus iegūst, lai sasniegtu augstu porainuma pakāpi un lielu iekšējās virsmas laukumu. AO no koksnes sāka ražot 1910. gadā (Krievijā) kaula AO vietā cukura gaisināšanai, lai to varētu lietot gavēņa laikā. Firma "Norit" (Holandē) 1911. gadā sāka rūpnieciski aktivēt kūdru ar ūdens tvaiku. Zāģu skaidu ķīmiskā aktivācija ar cinka hlorīda ūdens šķīdumu pirmo reizi tika aprakstīta Austrijas patentā, bet praktiski procesu pirmo reizi īstenoja Ausigā (Čehoslovākijā) un Firma "Bayer" (Vācijā) 1915. gadā. AO lietot gāzmaskās 1915. gadā ieteica prof. N.Zemļinskis un 1916. gadā viņa metodi ieviesa visās armijās. Amerikā pirmā pasaules kara laikā tika attīstīta AO ražošana no kokosriekstu oglēm, kas paredzētas lietošanai gāzmaskās [2].

Vispopulārākās AO materiālu preču formas ir pulverveida (daļiņu izmērs zemāks par 0.18 mm) un granulveida (ekstrūzijas ceļā iegūtās un presētās), kas sastāda lielu daļu no tirgus pieprasījuma. Bez tām ir vairākas jaunas formas, kurām tiek pievērsta arvien lielāka uzmanība, piemēram, šķiedras (galvenokārt iegūtas no izotropiskām akmeņoglēm un naftas darvām), audumi (galvenokārt no viskozes zīda) un filcs, kuri kļūst arvien pieprasītāki lietošanai gāzes fāzē [2]. Pulverveida AO atdod vietu granulveida aktivētajām oglēm (GAO), kuru galvenā priekšrocība ir iespēja reģenerēt un izmantot atkārtoti [3].

AO pieder pie oglekļa mikrokristalītu paveida [4]. No struktūras viedokļa tās var definēt kā porainu oglekļa materiālu - ogli, kas iegūta, pakļaujot gazifikācijas reakcijām vai arī pievienojot ķīmikālijas karbonizācijas laikā, lai palielinātu tās porainumu. Oglekļa materiāli ir gan grafitizējami, gan negrafitizējami, šis sadalījums var būt par pamatu AO struktūras analīzēm. Pēc definīcijas negrafitizējamas ogles ir negrafitā ogles (termins lietots, lai apzīmētu visus ogles veidus, kas sastāv galvenokārt no elementārā oglekļa ar divdimensionālu tālo oglekļa atomu sakārtojumu planārā heksagonālā režģī, bet tām nav izmērāms tālais kristalogrāfiskais sakārtojums c-virzienā, atsevišķi no vairāk vai mazāk paralēliem blokiem), kuras nevar pārvērst grafitizētā oglē pat iedarbojoties ar ļoti augstu temperatūru - līdz 2700°C [5].

Negrafitizējamus oglekļa materiālus lielākoties iegūst no koksnes, riekstu čaumalām un nekūstošajām akmeņoglēm. Šo materiālu makromolekulārā struktūra saglabājas tāda pati

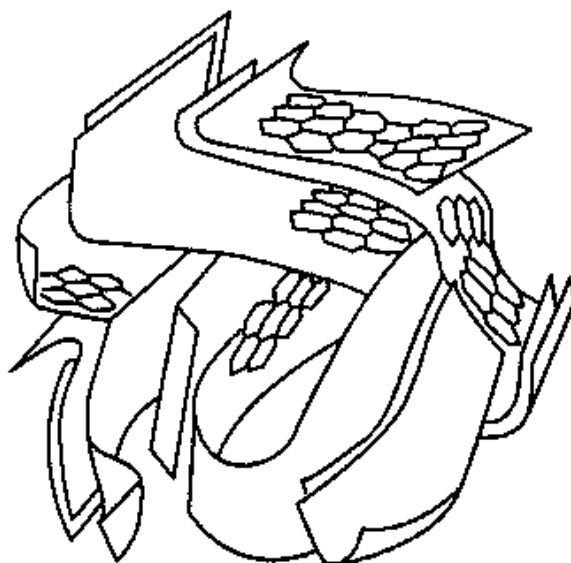
kā pirms termiskās apstrādes, zaudējot tikai mazās molekulas. Sadalīšanas procesa rezultātā izveidojas šķērssaites, kā rezultātā kušana nevar notikt. Struktūra šādām oglēm ir līdzīga grafīta režģim, tikai ļoti deformētam [2].



1.1. att. Heksagonālā (pa kreisi) un romboedriskā (pa labi) grafīta struktūra [2]

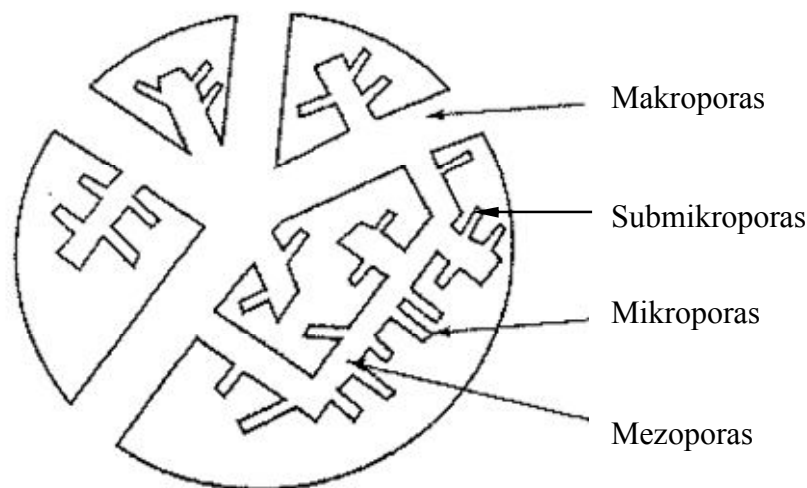
Grafīts (skat. 1.1.att.) sastāv no slāņu plaknēm, kuras veido oglekļa atomi, kas sakārtoti regulārā sešstūrī. Tajā visi oglekļa atomi atrodas vienā plaknē savienoti ar 3 blakus esošiem oglekļa atomiem ar C-C saitēm, kuru garums ir 0.142 nm. Slāņa plaknes ir paralēlas un tās kopā satur vāji Van Der Valsa spēki. Grafītam starpslāņu attālums ir 0.335 nm, bet aktivētajās oglēs tas variē 0.344 – 0.365 nm [4]. Slāņi var būt sakārtoti kā sešstūrainas režģa šūnas vienības (ABAB...) vai arī kā romboedriskas formas struktūra (ABCABC...). Pēdējie ir termodinamiski mazāk stabili [5,6].

Šajā sakarā ļoti svarīgi ir atzīmēt, ka šķērssaites veido stingru struktūru ar nelielu tās nepastāvīgumu. Ja izejmateriāls ir bagāts ar heteroatomiem, tādiem kā skābeklis, tad grafitizācijas process tiek inhibēts un veidojas poraina struktūra [2]. No otras puses, ir zināms, ka augsta C/H atomu attiecība ir priekšnoteikums tam, lai veidotos trīsdimensionāla struktūra [7,8].



1.2. att. AO mikrostruktūras shematisks attēlojums [9]

Apskatot pēdējos oglekļa materiālu struktūras pētījumus, ir pieņemts, ka vidējā struktūra balstās uz modeli, ko oriģināli paudis Oberlins *u.c.* (skat. 1.2. att.) [9]. Tā sastāv no aromātiskām loksnēm, kuras ir izlocītas, atgādinot ēveļskaidas vai saburzītu papīru. Starp tām ir dažāda izmēra molekulāra mēroga spraugas - mikroporas. Materiāla struktūras organizētība ir atkarīga no izejvielas un priekšapstrādes procesiem. Aktivācijas pakāpe nosaka aromātisko lokšņu skaitu oriģinālajā oglē. Lielākoties AO sastāv no neplanāriem slāņiem. Izejmateriāla pirolīzes laikā heteroatomi (skābeklis, ūdeņradis un slāpeklis) aiziet projām kā gāzveida gaistošie produkti, bet atlikušie elementārā oglekļa atomi sagrupējas plakanu aromātisku neregulāri šķērssaistītu lokšņu blokos. Lokšņu izkārtojums ir neregulārs, tādēļ starp tām veidojas tukšas spraugas. Tās ir pilnas vai daļēji bloķētas ar darvām un citiem sadalīšanās produktiem, kas veido t.s. neorganizētu ogli. Tā pirmā reaģē ar oksidējošām gāzēm aktivācijas procesā, radot poras, kas aktivēto ogli padara par lielisku adsorbentu [9]. Aktivācijas pakāpe nosaka arī iegūtās AO porainumu un poras parasti ir dažāda izmēra (skat. 1.3. att.).



1.3. att. AO granulas shematisks attēlojums [9]

Sekojošā IUPAC rekomendācijām, adsorbentu poras iedala 4 grupās [10]:

- 1) *Submikroporas*, kuru izmēri ir zem 0.4 nm.
- 2) *Mikroporas*, kuru izmēri ir no 0.4 – 2.0 nm (attālums starp spraugveida poras sienīnām), piepildās pie zema relatīvā spiediena un ir galvenais iemesls, kādēļ AO ir tik laba adsorbcijas spēja. Iedalot mikroporas vēl sīkāk, tās mēdz būt šaurās (0.4 – 0.7 nm) un platās (0.7 – 2.0 nm).
- 3) *Mezoporas* (transporta poras), kuru platums ir no 2 līdz 50 nm, ir tās, kur adsorbāts kondensējas kapilārās kondensācijas ceļā šķidrumam līdzīgā stāvoklī un veido menisku, kas adsorbcijas/desorbcijas līknē parādās kā histerēzē cilpa.
- 4) *Makroporas* izmēri ir virs 50 nm un tās neaizpildās kapilārās kondensācijas ceļā.

Pēc poru sadalījuma AO klasificējas [5]:

- 1) *Lielporainas ogles*: mikroporas 0.1 – 0.2; mezoporas 0.6 – 0.8; makroporas 0.4 ml/g;
- 2) *Sīkporainas ogles*: mikroporas - 0.6 – 0.8; mezoporas 0.1; makroporas 0.3 ml/g;
- 3) *Aktīvais kokss*: mikroporas 0.1; mezoporas 0.1; makroporas 0.1 ml/g;
- 4) *Oglekļa molekulārie sieti*: mikroporas 0.25; mezoporas 0.05; makroporas 0.1 ml/g.

AO poras pārsvarā ir spraugveida, kas sadalās V-veida formas porās un pudeles veida porās. Pēdējās pārsvarā veidojas ZnCl₂ aktivācijas procesā [5]. Gāzes fāzes adsorbcijas procesi galvenokārt noris sīkporaino ogļu mikroporās, bet mezo- un makroporas darbojas kā transporta kanāli. Tādēļ aktivācijas procesu svarīgi ir kontrolēt, lai iegūtu sorbentus ar nepieciešamiem poru izmēriem [11].

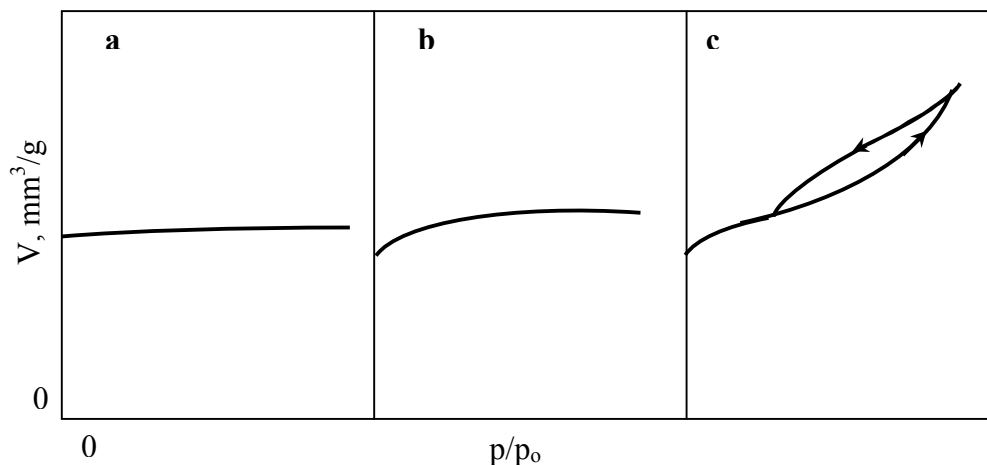
AO porainā struktūra ir atkarīga no izejvielas, aktivācijas metodes un aktivācijas pakāpes. Tādēļ virsmas laukums, poru sadalījums un līdz ar to arī pielietojums dažādām AO ir

atšķirīgs. Mikroporainas AO ir lietojamas gāzu un tvaiku adsorbcijai, bet attīstītas mezo- un makroporas nodrošina to pielietošanu izšķīdušu vielu adsorbcijai šķidrās fāzes procesos. Aktivācijas laikā mikroporu un mezoporu attiecību var kontrolēt līdz noteiktai pakāpei. Lai izvairītos no palielināta ogļu nodeguma, kas samazina mehānisko stiprību, jāizmanto īpašas priekšapstrādes un aktivācijas metodes [12].

AO adsorbējošās īpašības nosaka ne tikai tās porainā struktūra, bet arī ķīmiskais sastāvs. Ja struktūra ir orientēta, tad adsorbcija notiek, pateicoties Van Der Valsa spēkiem. Aromātisko lokšņu neviendabīgās struktūras nejaušais sakārtojums noved pie nepilnīgi piesātinātām valences saitēm un pie nesapārotiem elektroniem. Tas savukārt ietekmē adsorbcijas dabu, īpaši polāru vai polarizējamu molekulu adsorbcijas gadījumā [12]. Bez tam AO ir pastāvīgi asociēta ar vairākiem heteroatomiem, tādiem kā skābeklis un ūdeņradis (palikuši no izejvielas vai arī ķīmiski piesaistījušies aktivācijas laikā). Iegūtā oglekļa materiāla skābekļa virsmas kompleksu daudzums un daba ir atkarīga no virsmas laukuma, daļiņu izmēriem un pelnu satura, kā arī no karbonizācijas temperatūras un aktivācijas pakāpes [13-16].

1.2. Aktivēto ogļu raksturojums

Pilns AO raksturojums ietver sevī sorbcijas, ķīmiskās, fizikālās un mehāniskās īpašības [17]. Adsorbcijas īpašību raksturojumam parasti izmanto AO virsmas laukumu, ko nosaka kā adsorbētās vielas gāzes tvaiku līdzsvaru izotermiskos apstākļos. Vispirms iegūst adsorbcijas izotermu, ko pēc tam analizē ar atbilstošām metodēm un nosaka tā saucamo monoslāņa adsorbcijas spēju. No tās aprēķina kopējo virsmas laukumu, ja tas ir zināms vienai molekulai. Pārsvārā lieto BET (Brunauers – Emmets – Tellers) vienādojumu, kaut arī tas ir daudz kritizēts par nepilnībām [17]. AO mezoporainību var novērtēt, analizējot histerēzes cilpu, kuru novēro, desorbējot līdz zināmai relatīvā spiediena vērtībai. Histerēzes cilpa rodas tāpēc, ka adsorbāts pakāpeniski kondensējas porās adsorbcijas laikā, veidojot menisku. Jo mazāks poru izmērs, jo mazāks rādiuss meniskam un līdz ar to tvaiku relatīvais spiediens virs tā zemāks. Tātad – mazākās poras desorbējas pēdējās pie pazemināta desorbcijas spiediena. No histerēzes cilpas formas var izskaitļot mezoporu izmēru sadalījumu. Porām kumulatīvais laukums ar izmēriem virs 7.5 nm parasti nepārsniedz 200 m²/g. Makroporu kumulatīvais laukums ir tikai daži m²/g. Bet poru kumulatīvais tilpums porām ar izmēriem virs 7.5 nm var pārsniegt 1.0 cm³/g, kam ir liela nozīme dažādos AO pielietojuma procesos [17].



1.4. att. AO adsorbcijas/desorbcijas izotermas [17]

Komplicētā un nesakārtotā AO mikroporainā struktūra, kurā poru izmēri ir samērojami ar adsorbāta molekulām, sarežģī adsorbcijas attēlošanu. Adsorbāta molekulas pastiprināti sorbējas pie pazemināta spiediena, jo vienlaicīgi iedarbojas pretējo sienu spēku lauki (t.s. adsorbcijas potenciāls). No otras puses, iespīšanās mikroporu tīklā ir par iemeslu aktīviem difūzijas efektiem pie zemām temperatūrām (t.sk. slāpekli pie 77K) [17]. 1.4. attēlā redzams, kā pēc adsorbcijas/desorbcijas izotermām var novērtēt mikroporainu sorbentu raksturu:

- 1) AO ir ar mazu mikroporu izmēru izkliedi un lielo poru nav vispār. Izotermas forma rāda, ka visu mikroporu aizpildīšanās process notiek jau pie zema relatīvā spiediena. Tipiska molekulāro sietu sietu izoterma (skat. 1.4. att – a) [17].
- 2) AO ar lielu mikroporu izmēru sadalījumu, ko rāda sākuma izliekums (skat. 1.4. att. – b). Tām ir maz lielo poru, par ko liecina plakanā izotermas virsma [17].
- 3) AO, kurās mikroporas aizpildās pie zema relatīvā spiediena. Novērojama adsorbcija uz nemikroskopiskās virsmas, respektīvi, raksturīga arī mezoporu un makroporu klātbūtne. Par to liecina histerēzes cilpa un izliekums uz augšu (skat. 1.4. att. – c). Pie šī tipa pieder AO, kas iegūtas no biomasu saturošas izejvielas [17].

AO adsorbcijas aktivitāti nosaka pēc dažādām metodēm, atkarībā no paredzētā pielietojuma veida:

- 1) Adsorbcija pēc joda ir vienkāršs un ātrs veids, kas parāda mikroporainas dabas AO iekšējās virsmas laukuma lielumu. Daudzām AO tas ir tuvs šķietamajam virsmas laukumam, kas noteikts pēc BET (Brunauer-Emmett-Tellers) [17]. Svarīgs raksturlielums adsorbentiem, kas paredzēti gāzveida vides attīrīšanas procesiem [2].

- 2) Adsorbcija pēc metilēnzilā parāda adsorbcijas spēju mezoporainas dabas AO, kurām poru izmēri ir salīdzināmi ar metilēnzilā molekulas izmēriem. Ātra metode, lai pārbaudītu medicīniskās un citas AO, kas paredzētas lielu molekulu adsorbēšanai [2].
- 3) Adsorbcija pēc metilviolētā raksturo GAO, kas paredzētas lietošanai šķidrās fāzes procesos: notekūdeņu attīrīšanai, šķidrums dzidrināšanai u.t.t [18].
- 4) Fenola adsorbcijas spēju nosaka AO, kas paredzētas dzeramā ūdens attīrīšanai. Šī metode mēra fenola adsorbciju procentos no AO masas, efektīvas, ja jāsamazina fenolu koncentrācija attīrāmajā šķīdumā no 10 līdz 1mg/l [2].
- 5) Atkrāsošanās pēc melases raksturo AO, kas paredzētas lietošanai cukura un glikozes rūpniecībā. Tās satur galvenokārt vidēja izmēra poras [2].

AO fizikālais raksturojums līdzīgi kā adsorbcijas aktivitāte dažādiem adsorbentiem ir atšķirīgs:

- 1) Tilpumsvaru izsaka kā parauga beramo masu tilpuma vienībā gaisā, pie atmosfēras spiediena, ieskaitot poru sistēmu un tukšumus starp daļiņām. Svarīgs lielums, kad jānosaka iepakojšanas apjoms, lai izmantotu noteiktā attīrīšanas sistēmā [19].
- 2) Šķietamais blīvums (dzīvsudraba blīvums) izteikts kā masa oglekļa materiāla daļiņas tilpumā, ieskaitot tā poru sistēmu. No šī lieluma nosaka pildījuma porozitāti (tukšumu tilpums). Svarīgs lielums, ja jāņem vērā plūsmas raksturojums AO pildījumā [2].
- 3) AO frakcionālais sastāvs ietekmē gan gāzes, gan šķidrums plūsmas raksturu, filtrēšanās spēju, adsorbcijas kinētiku u.t.t. Adsorbcijas spēja ir apgriezti proporcionāla daļiņu izmēram: mazākas daļiņas adsorbē ātrāk. Bet līdz ar daļiņu samazināšanos palielinās plūsmas pretestība adsorbcijas sistēmās [2].
- 4) Mehāniskā stiprība ir nozīmīgs rādītājs GAO, lai noteiktu tehnoloģisko pielietojuma iespēju. Nosaka kā izturību uz nobirzumu īpašos apstākļos. AO jābūt ar labu mehānisko stiprību un izturīgām pret nobirzumu, jo gadījumos, kad spiediens krītas, AO zudumi var būt nozīmīgi [2].
- 5) Mitrums saturs ietekmē AO adsorbcijas spēju gāzes fāzes procesos. Šķidrās fāzes procesos tam ir mazāka nozīme [2].
- 6) Pelnu saturs ietekmē AO virsmas dabu un adsorbcijas spēju. Tas ir apgriezti proporcionāls adsorbcijas spējai. AO, kas iegūtas no LC materiāliem, pelnu saturs ir robežās 1–10%, bet no akmeņoglēm iegūtām 6–20 % [2].

- 7) pH skaitlis jāņem vērā šķidrās fāzes procesos, kad AO satur funkcionālās virsmas grupas un neorganiskos sāļus, kas var izmainīt pH šķīdumiem, kuriem tās pievienotas [2].

1.3. Aktivēto ogļu pielietojums

AO patēriņš pasaulē 2007. gadā bija 890.5 tūkstoši tonnas, kas pa reģioniem sadalās sekojoši [3]:

- 1) Āzija un Klusā okeāna valstis – 39%
- 2) Ziemeļamerika – 28%
- 3) Rietumeiropa – 14%
- 4) Citi reģioni – 19%

Ūdens attīrīšana ir kļuvusi par lielāko AO patērētāju. To ietekmē pieaugošs pieprasījums pēc tīra dzeramā ūdens, kā arī valstu apkārtējās vides aizsardzības augstie normatīvi attiecībā uz notekūdeņiem. Arī tādās AO patēriņa nozarēs, kā spēkstaciju izplūdes gāzu un automobiļu dzinēja izmešu kontrole arvien palielinās. Attīstītās valstīs, palielinoties pārtikas patēriņam uz vienu cilvēku, AO patēriņš pārtikas rūpniecībā palielinās. Kopējais pasaules patēriņš līdz 2012. gadam palielināsies par 5.2% gadā [3].

Pēc pielietojuma AO patēriņš sadalās gāzes un šķidrās fāzes adsorbcijai, bet pēc mērķa tirgus tās sadalās sekojoši [3]:

- 1) Ūdens attīrīšana:
 - a) dzeramā ūdens iegūšana;
 - b) tehniskā ūdeņu attīrīšana.
- 2) Pārtikas un alkoholisko dzērienu ražošana:
 - a) saldinātāji;
 - b) bezalkoholiskie dzērieni;
 - c) alkoholiskie dzērieni.
- 3) Rūpniecība:
 - a) gaisa attīrīšana;
 - b) gaistošo organisko savienojumu uztveršanai;
 - c) sērūdeņraža un smaku kontrolei;
 - d) gāzu noplūdes konstatēšanai;
 - e) toksisku neorganisku savienojumu uztveršanai;
 - f) notekūdeņu attīrīšana;

- g) šķīdinātāju reģenerācija (rekuperācija);
 - h) citi industriālie pielietojumi.
- 4) Automobiļu izplūdes gāzu attīrīšana.
 - 5) Farmācija un medicīna.
 - 6) Cits tirgus (personiskie aizsarglīdzekļi – respiratori, kolektīvie – celtniecības filtri).

Aktīveto ogļu pielietojums gāzes fāzē. Iepriekš konstatēts, ka gāzes fāzē izmantotās AO ir blīvas un mehāniski izturīgas, putekļu neveidojošas granulas. Tām parasti ir attīstīta mikroporu struktūra, kas nodrošina augstu adsorbcijas, kā arī gāzu un organisko tvaiku selekcijas spēju. Oglēm īpatnējais virsmas laukumu ir 1000 – 2000 m²/g. Ļoti svarīga gāzes fāzes procesu AO īpašība ir augsta adsorbcijas spēja tilpuma vienībā, kā arī spēja adsorbēt gāzi pie paaugstināta mitruma satura (tām jābūt hidrofobām). Adsorberu pildījumos zemu plūsmas pretestību nodrošina lielāki granulu izmēri 2 – 5 mm, lai, ceļot vai pazeminot temperatūru, adsorbāts pēc iespējas pilnīgāk desorbētos vai adsorbētos [3].

AO patēriņš gāzes fāzes procesos ir mazāks nekā šķidrā fāzē. Tas ir tādēļ, ka gāzu attīrīšanai izmantotās AO ir vieglāk reģenerēt un to pielietošanas objekti ir mazāka izmēra. Izejviela gāzes fāzes attīrīšanas ogleņiem parasti ir cieti materiāli, tādi kā riekstu čaumalas (populārākās – kokosriekstu čaumalas), augļu kauliņi vai akmeņogles. Ja izejvielai ir zems blīvums, to briketē vai granulē, izmantojot saistvielu. Tikai pēc tam to karbonizē un aktivē. Visizplatītākās gāzes fāzes AO pielietošanas sfēras ir [3]:

- 1) **Gāzu attīrīšana, uztveršana un uzglabāšana.** Dažādas formas (granulētas, šķiedrveida vai audumi) AO pielieto, lai gāzēs samazinātu piesārņojumu. AO var būt kā pēdējā attīrīšanas stadija, ja lieto kopā ar citiem attīrīšanas materiāliem. Aktuālākie procesi, kādos lieto AO gāzes fāzē, ir: hidrogensulfāta sorbcijas no dabas gāzes [20]; sēra dioksīda un slāpekļa oksīdu sorbcijas no izplūdes gāzēm [21,22]; gāzu sadalīšana [23,24]; degvielas tvaiku reģenerācija degvielas pārkraušanas stacijās [25]; gaisa kondicionēšanas sistēmās [26], sorbējot dzīvsudraba tvaikus no gaisa [27], cigarešu filtros [28]; militāriem mērķiem (impregnētas AO) [29]; automobiļu izplūdes gāzu kontroles sistēmās [30]; ūdeņraža vai dabasgāzes uzglabāšanā [31,32] u.t.t. Šī promocijas darba mērķis ir iegūt AO, kas būtu piemērotas šajos gāzes fāzes procesos.
- 2) **Šķīdinātāju rekuperācija.** Galvenā rūpnieciskā metode šķīdinātāju rekuperācijā ir to uztveršana ar AO no gaisa plūsmām. Priekšrocība šai metodei, salīdzinot ar ūdens skruberiem, ir tāda, ka to var pielietot arī rekuperējot ūdenī nešķīstošos šķīdinātājus; priekšrocība salīdzinot ar kondensēšanu - šķīdinātāja koncentrāciju gaisā var samazināt līdz nepieciešamajam līmenim. AO rekuperācijas sistēmas izmanto: krāsošanā; degvielu

ķīmijā; printēšanā; gumijas ražošanā; sintētiskās šķiedras ražošanā; papīra, adhezīvu un metālu rūpniecībā; šķīdinātāju un pārklājumu ražotnēs. Vispopulārākie savienojumi, kas tiek rekuperēti ar AO, ir: acetons, benzols, metanols, etilēteris, pentāns, metilēnhlorīds, tetrahidrofurāns, toluols, ksilols, hlorētie ogļhidrāti un aromātika [3].

- 3) **Kā katalizatori vai katalizatoru nesēji.** AO var darboties kā katalizators pati par sevi, piemēram, oksidēšanās reakcijās: no SO_2 uz SO_3 ; no N_2 uz NO_2 un citās reakcijās, tādās kā halogenēšanas un dehalogenēšanas reakcijas, lai ražotu tādus starpproduktus, kā fosgēns, sēra hlorīds un halogenētos olefīnus un parafīnus. Tomēr lielākoties AO izmanto kā katalizatora nesējus, jo tās ir izturīgas pret skābām un bāziskām vidēm. Tām ir stabila struktūra un ir izveidojusies ļoti attīstīta un kontrolējama porainība. Mikroporainā struktūra, ko veido spraugveida poras, ir ar labu elektrovadāmību un mainīgu hidrofobitāti. Tas ļauj vienkārši reģenerēt aktivēto fāzi (it īpaši, ja uzsēdināts cēlmetāls), izdedzinot oglekli. AO kā katalizatoru trūkums ir neorganisko piemaisījumu saturs (pelni). Tos gan var izmazgāt ar skābiem šķīdumiem, piemēram, ar HCl ūdens šķīdumu. Arī mikroporainā struktūra dažās katalītiskajās reakcijās nav vēlama. Uz AO bāzes ir ļoti daudz katalizatoru, kurus izmanto komerciāli (pallādijs, platīns, dzelzs, kobalts, niķeļs, vara, hroma un vara/cinka oksīds, cinka acetāts u.c. katalizatori) [33].

Aktivēto ogļu pielietojums šķidrā fāzē. Šķidrums attīrīšanā izmanto gan granulētās, gan pulverveida AO – pirmās izmanto nepārtrauktas darbības procesos (tās var reģenerēt), bet pulverveida vairāk periodiskas darbības procesos (pēc izlietošanas atdala no šķidruma un deponē vai izskalo). ASV šķidrums attīrīšanai galvenokārt izmanto pulverveida AO (56%). Šķidrums attīrīšanai nepieciešamās AO ir ar lielākām porām, nekā gāzveida vides attīrīšanai, jo tām jānodrošina strauja šķidrums difūzija oglekļa daļiņu iekšienē un no šķidrumiem jāizvāc molekulas ar lielākiem izmēriem. AO, kas tiek izmantotas šķidrums attīrīšanai, lielākoties izgatavo ar ķīmiskās aktivācijas metodi kā izejmateriālu izmantojot koku, kūdras, lignītu u.c. [3]. Zemāk uzskaitītas visizplatītākās šķidrās fāzes AO pielietošanas sfēras:

1) **Dzēramā ūdens attīrīšana.** Šķidrās fāzes AO dzēramajā ūdenī attīra nepatīkamās smakas un garšas, kā arī kaitīgās organiskās vielas. Pulverveida AO parasti ūdenim pievieno mazās devās. Tās neregenerē, bet gan izmet vai sadedzina. GAO vairāk izmanto atsevišķos uzņēmumos, mājāsaimniecībā, dažādos filtros, lai no ūdens atdalītu kaitīgās organiskās vielas – hloroformu, trihloretānu u.c. [34].

2) **Rūpniecisko notekūdeņu attīrīšana.** AO izmanto daudzu piesārņojošo vielu adsorbēcijai, ieskaitot smagos metālus un aromātiskos savienojumus, ogļhidrātus, mazgāšanas līdzekļus, šķīstošās krāsvielas, halogenētos šķīdinātājus, fenolus un hidroksiatvasinājumus [35]. Rūpniecisko notekūdeņu attīrīšanai AO parasti izmanto trešajā etapā, kad ar nosēdināšanu un tūlītēju filtrēšanu un tālāk ar bioloģisko attīrīšanu ir likvidēts 85% piesārņojuma [3].

3) **Komunālo ūdeņu attīrīšana.** Ar AO var samazināt piesārņojumu no bioloģiski noārdītām un suspendētām vielām, un fosfora par 99%, kā arī efektīvi novērst smakas. Komunālo ūdeņu attīrīšanai var lietot gan pulverveida, gan granulētās AO. Tās labi attīra ūdeni no naftas produktu piesārņojuma [3].

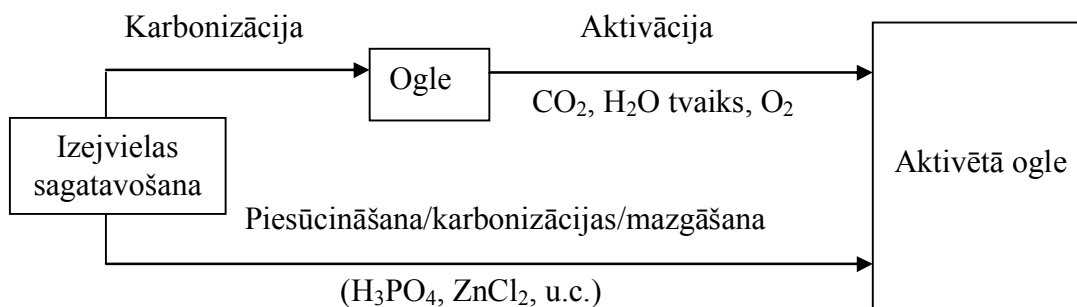
4) **Pārtikas rūpniecība.** AO izmanto, lai adsorbētu no pārtikas produktiem piemaisījumus, kas dod tiem nevēlamu krāsu vai smaku [36,37]. Pielieto šādu produktu apstrādē: augļu sulas, medus, cukurs, saldinātāji, augu eļļas un tauki, alkoholiskie dzērieni, limonādes, sīrupi u.c. [3].

5) **Ķīmiskā rūpniecība un farmācija.** Aizvācot piemaisījumus ķīmiskajos procesos, AO uzlabo medicīnisko preparātu kvalitāti un tīrības pakāpi. Tās izmanto kā adsorbentus, toksisko vielu uztveršanai organismā. AO lieto, lai ekstrahētu farmaceitiskos preparātus fermentācijas procesos. Antibiotikas, vitamīni un steroīdi tiek adsorbēti un pēc tam desorbēti, ekstrahējot ar šķīdinātāju, ko pēc tam atdestilē [38]. Medicīnā vēl ir citas pielietošanas sfēras, piemēram, filtros zāļu dialīzē, ievainojumu pārsējos u.c. [3].

6) **Citas pielietojuma sfēras.** AO izmanto daudzās mazāka apjoma operācijās, tādās kā galvanisko šķīdumu attīrīšana, sabiedriskie vai privātie akvāriji, arī bezkofeīna kafijas iegūšanā u.t.t. Pēdējos gados pieaug pieprasījums pēc AO zelta rūpniecībā, lai izdalītu zeltu no nabadzīgākām rūdām [39].

1.4. Aktivācijas metodes

1.5. att. redzama tradicionālā AO ražošanas shēma, kas beidzās ar fizikālo vai ķīmisko aktivāciju. Fizikālā aktivācija parasti ir 2 stadiju augsto temperatūru process, kur AO iznākumi ir salīdzinoši zemi.



1.5. att. Divu aktivācijas metožu blokshēma [2]

Ķīmiskā aktivācija termiski notiek tikai 1 stadijā daudz zemākā temperatūrā un ar lielāku AO iznākumu, bet no skalošanas operācijām tajā rodas liels daudzums notekūdeņu. Fizikālā aktivācija atbilst videi draudzīgai tehnoloģijai, jo netiek izmantoti neorganiskie katalizatori. Patiesībā, AO iegūšanas process ir daudz sarežģītāks nekā parādīts 1.5. att. Tas ir atkarīgs no izejvielas un no tā, kā izejviela izturas karbonizācijas un aktivācijas laikā. Priekšapstrāde vai pēcapstrāde, kas nepieciešama abās stadijās, atkarīga no iegūtās AO vēlamās beigu formas tālāko specifisko pielietojumu [2].

GAO ražo vai nu no līdz noteiktam izmēram sasmalcinātām mehāniski stiprām izejvielām, vai arī no maltām ne tik stiprām izejvielām, kuras sajauc ar saistvielu un silda, līdz tās kļūst plūstošas. Tādu materiālu tālāk var granulēt nepārtrauktas darbības ekstrūderā vai periodiskas darbības cilindrtipa presē. Iegūtās granulas sasmalcinātas līdz noteiktam izmēram vai nesasmalcinātas karbonizē un aktivē ar zināmām fizikālās vai ķīmiskās aktivācijas metodēm [2]. Bieži lietotās saistvielas literatūrā netiek izpaustas, bet ir zināmas tādas saistvielas kā akmeņogļu darva, koksnes darva un melase [40]. AO iegūšana no hidrotermiski apstrādātās (neizmantojot neorganiskos katalizatorus) un granulētas koksnes, kur kā saistviela darbojas izdalījušies mazmolekulārie savienojumi, nekur iepriekš nav pētīta.

Ķīmiskā aktivācija pazīstama kā vienas stadijas AO iegūšanas metode, kurā izejvielu sajauc ar koncentrētu katalizatora šķīdumu - ķīmiskās aktivācijas aģentu. Iegūto maisījumu žāvē un pēc tam pirolizē 400 – 700°C temperatūrā [2]. Visplašāk lietotie ķīmiskie reaģenti ir ZnCl₂, KOH, H₃PO₄, K₂CO₃, K₂S, NaOH, HNO₃, H₂O₂, Na₂CO₃, AlCl₃, MgCl₂ un H₂SO₄ [9,41-45]. Ķīmiskā aktivācija salīdzinājumā ar fizikālo aktivāciju parasti notiek pie zemākām temperatūrām un īsāku laiku. Poru struktūras veidošanās ir labāka ķīmiskās aktivācijas procesā, jo ķīmiskie reaģenti ir vielas ar dehidrogenējošām īpašībām, kas inhibē darvas veidošanos celulozes karbonizācijas un struktūras aromatizācijas laikā, kā rezultātā samazinās

izdalījušos gaistvielu daudzums [46,47]. Starp ķīmiskās aktivācijas reaģentiem visizplatītākais ir cinka hlorīds [41]. Iegūto produktu pēc tam ir jāskalo, lai nodalītu aktivācijas reaģentu.

Priekšrocības:

- a) vienkārša (tikai viena termolīzes operācija);
- b) zema temperatūra;
- c) iegūtām oglēm attīstīta poru sistēma.

Ar ķīmisko aktivāciju lielākoties iegūst AO, kas labi darbojas šķidrā fāzē. Tās var tālāk modificēt, pakļaujot termolīzei. Kā trūkumu var minēt to, ka pēc piesūcināšanas nepieciešama žāvēšanas operācija, kā arī tas, ka, skalojot no AO katalizatora paliekas, rodas liels daudzumu notekūdeņu, kas apdraud apkārtējo vidi. Ķīmiski AO parasti izmanto šķidrās fāzes piesārņojošo vielu adsorbīcijai [2].

Fizikālā aktivācija ietver sevī iepriekšēju izejvielas karbonizāciju ar tālāku tās aktivāciju. Izejvielas karbonizācija notiek bezskābekļa vidē, kas nodrošina viegli gaistošo vielu izvadīšanu un negaistošā oglekļa ar neattīstītu poru struktūru veidošanos. Tālāk karbonizētos oglekļa materiālus pakļauj fizikālai aktivācijai, kas ir daļēja ogles gazifikācija [2]. Visbiežāk izmantotie fizikālās aktivācijas aģenti ir pārkarsēts ūdens tvaiks, CO₂ un skābeklis vai gaiss, vai arī visu šo aģentu kombinācijas [45,48,49]. Izejmateriāla karbonizācijas laikā heteroatomi, tādi kā skābeklis, ūdeņradis un slāpeklis aiziet prom kā gāzveida gaistošie produkti, bet atlikušie elementārā oglekļa atomi sagrupējas plakanu aromātisku neregulāri šķērssaistītu lokšņu blokos. Neorganizētā ogle pirmā reaģē ar gāzēm aktivācijas procesā. Tālāk notiek sekundārais poru veidošanās process, kad izdeg vājākie mikrokristālu apgabali. Veidojas aktīvie centri, palielinās aktivācijas pakāpe un līdz ar to arī nodegums [2].

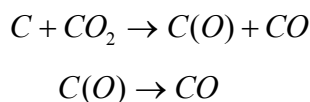
Gazifikācijas sākumā reakcijas ir endotermiskas [45]:



Oglekļa daļiņām jābūt labam kontaktam ar aktivācijas aģentu, kam savukārt jābūt ar augstāku temperatūru nekā reakcijai nepieciešams. Zemākā temperatūrā par 800°C reakcijas ātrums ir zems, tādēļ jāpievada papildus siltums, ko var iegūt sadedzinot endotermisko reakciju produktu gāzes [45]:



Lai sadedzinātu radušās gāzes reaktorā, lielākajai daļai rūpniecisko krāšņu noteiktos punktos ir paredzēta gaisa pievadīšana, nodrošinot tiešo apsildi. Tajā pašā laikā šīs abas gāzes (CO₂ un H₂) darbojas kā stipri aktivācijas reakciju inhibitori, jo gazifikācijas mehānisms ietver sevī sākotnēju tvaika vai oglekļa dioksīda adsorbciju, kam tālāk seko virsmas oglekļa atomu oksidācija. Ja notiek reakcija ar CO₂ [45]:



Inhibitēšana notiek veidojoties C(CO) un C(H) virsmas kompleksiem, kas ir stabilāki (it īpaši pēdējais) kā C(O) virsmas komplekss, kas veidojas aktivācijas laikā. Tādēļ aktivētās vietas, kuras var adsorbēt skābekli, ir bloķētas ar CO vai H₂ [45].

Ja kā aktivācijas aģentu izmanto gaisu vai skābekli, tad reakcijas ir eksotermiskas (skābeklis reaģē ar oglekli apmēram 100 reizes ātrāk kā oglekļa dioksīds) un tādēļ parādās liels nodegums un aktivācijas reakciju kontrole ir sarežģīta [45].

Poru attīstības shēma, lietojot kā aktivācijas aģentu ūdens tvaiku vai CO₂, ir atšķirīga. Lietojot abus aktivācijas aģentus, aktivācijas sākumposmā, neorganizētā oglekļa izdegšana notiek līdzīgi, atbrīvojot daļēji vai pilnīgi bloķētās poras oglēs. Palielinās mikroporu tilpums. Aktivējot ar ūdens tvaiku veidojas vairāk mezoporu [50]. Aktivācijas beigu posms noris atšķirīgi: CO₂ attīsta mikroporainību, bet ūdens tvaiks rada plašāku poru izmēru diapazonu – attīstās arī mezo- un makroporas [45].

Rūpniecībā parasti meklē vidusceļu starp nodegumu un porainību. Palielinoties nodegumam, palielinās arī porainība, bet AO iznākums ir mazāks. Ja poru tilpumu attiecina uz AO svāra vienību, tad poru tilpums abu aktivācijas aģentu (CO₂ un H₂O tvaiks) gadījumā nepārtraukti pieaug, lai gan ar dažādu ātrumu. Līdz nodegumam 40% porainība abu iepriekšminēto aktivācijas aģentu gadījumā aug. Pie augstāka nodeguma, mezoporainība, aktivējot ar CO₂, nemainās, bet mikroporainība pieaug. Aktivējot ar ūdens tvaiku, mikroporainība krītas, bet uz mikroporu paplašināšanās (izdegšanas) rēķina palielinās mezoporainība. Lai regulētu poru izmēru sadalījumus, izmanto aktivācijas ātruma katalizatorus vai inhibitorus [45].

Promocijas darbā izmanto fizikālo aktivāciju un pārkarētu ūdens tvaiku kā aktivācijas aģentu. Fizikālā aktivācija ir videi draudzīgāka nekā ķīmiskā aktivācija, jo tajā nerodas apkārtējai videi kaitīgi notekūdeņi un izmeši [2]. Bez tam aktivācijas gāzes var sadedzināt kurtuvē kopā ar karbonizācijas tvaiku-gāzu maisījumu un iegūt siltumu aktivācijas, karbonizācijas un hidrotermiskās apstrādes procesa nodrošināšanai. Pārkarsts ūdens tvaiks kā

aktivācijas aģents ir vieglāk apstrādājams un iegūstams uz vietas, atšķirībā no skābekļa un ogļskābās gāzes, kurus nepieciešams pirkt, kā arī saspiestā stāvoklī tie ir bīstami. AO poru struktūra ir mikroporainas dabas un pilnībā atbilst gāzveida fāzes AO kritērijiem [45]. Izveidojušās mezo- un mikroporas lieliski pilda transporta funkcijas, kā rezultātā mikroporas ir pieejamākas un adsorbcijas procesos difūzija notiek ātrāk [17].

Promocijas darbā atliek izpētīt aktivācijas temperatūras, ilguma un padotā tvaika daudzuma ietekmi uz adsorbentu kvalitatīvajām īpašībām. AO īpašības lielā mērā ietekmē arī izmantotās izejvielas struktūra, kas apskatīta nākamajā sadaļā.

1.5. Aktivēto ogļu izejvielas

AO ražošanai der jebkurš oglekli saturošs materiāls, tomēr praksē izmanto dažāda veida koksni un mizu; praksē visbiežāk pētīta ir eikaliptu un priedes koksne [51-55]. Kā AO izejvielas plaši izplatītas ir arī dažādu riekstu čaumalas (lazdu riekstu, zemesriekstu, pekanriekstu, valriekstu un visplašāk kokosriekstu čaumalas) un augļu kauliņi (plūmju, aprikozu, ķiršu, olīvu, persiku u.c.) [49,55-59], kā arī tādi dažādi lauksaimniecības atkritumi kā rīsu salmi un sēnalas, sojas pākstis, cukurniedru bagase, kukurūzu kaceņi, vīnogu kauliņi u.c. [36,49,58-60]. Kā AO izejvielas daudz tiek izmantotas arī neatjaunojamie resursi vai to pārstrādes pārpalikumi - akmeņogles, lignīts, bitumena ogles, naftas kokss u.t.t. [54,55,61,62], kas nav dārgi materiāli ar augstu oglekļa saturu, zemu neorganiskās daļas daudzumu un tie atbilst AO izejvielu prasībām. Iegūtā produkta īpašības atšķiras atkarībā no izmantotās izejvielas, no lietotā aktivācijas aģenta un aktivācijas apstākļiem. Izejvielas izvēle galvenokārt balstās uz šādiem kritērijiem [17]:

- a) AO iznākums;
- b) pelnu saturs;
- c) mehāniskā stiprība;
- d) viegla apstrāde un transportēšana;
- e) pieejamība noteiktajā reģionā un izmaksas.

Aptuveni puse no AO izejvielām ir LC materiāli, bet to īpašības ir dažādas. No zema blīvuma izejvielām, tādām kā koksne, kas satur lielu gaistvielu daudzumu, var iegūt AO ar lielu poru tilpumu, bet zemu mehānisko izturību un tilpumsvaru [3]. AO iegūšanas procesu var uzlabot, samazinot oglekļa zudumus aktivēšanas laikā vai koksni pirms tam blīvinot [63], tādējādi kvalitāti var pacelt līdz nepieciešamajam līmenim. Iepriekš jau ir pētīta LC izmantošana, GAO iegūšanai, bet LC, kas paliek pāri pēc furfurola iegūšanas, satur sērskābi,

kas piesārņo arī iegūtās AO [64-66]. Tādi izejmateriāli, kā kokosriekstu čaumalas, augļu kauliņi un līdzīgi materiāli, kuri raksturojas ar augstu blīvumu, mehānisko stiprību un zemu gaistvielu saturu, ir lieliski, lai iegūtu mehāniski izturīgas GAO ar lielu poru tilpumu [55-59]. Šādi materiāli mūsu reģionā ir vai nu nepieejami, vai pieejami nepietiekamā daudzumā, tādēļ promocijas darbā apskatīta iespēja no hidrotermiski apstrādātas un granulētas baltalkšņa (BA) koksnes, kas Latvijā ir izplatīta un ātraudzīga suga [67], pagatavot mehāniski izturīgas GAO ar augstu adsorbcijas spēju.

1.6. Baltalkšņa koksnes raksturojums

Latvijas meži un tajos esošie koksnes resursi ir viena no galvenajām valsts nacionālajām bagātībām. Kopējā meža zemju platība Latvijas Republikā ir 3.22 milj. ha, kas sastāda 49.9% no Latvijas teritorijas. Valdošās koku sugas ir skuju koki (priede, egļe), kas pēc krājas aizņem 52%, bet lapu koki (bērzs, baltalksnis, apse, melnalksnis, osis, ozols u.c.) – 48% no visas mežu kopējās krājas (skat. 1.1. tabulu) [68].

1.1. tabula

Valdošās koku sugas Latvijā pēc platības un krājas [68]

| Koku sugas | Krāja, % |
|-------------------------|-----------|
| Priede | 36 |
| Egļe | 16 |
| Skuju koki kopā: | 52 |
| Bērzs | 24 |
| Apse | 9 |
| Baltalksnis | 7 |
| Melnalksnis | 5 |
| Osis, Ozols | 2 |
| Citas lapu koku sugas | 1 |
| Lapu koki kopā: | 48 |
| Kopā: | 100 |

BA aizņem 7% no meža teritorijas, kas pēc bērza un apses ir trešais labākais rādītājs pēc izplatības starp lapu kokiem. Koksnes izmantošanas iespējas nosaka koksnes fizikāli – mehāniskās īpašības, ķīmiskais sastāvs, iegūstamo mežmateriālu izmēri (galvenokārt sortimentu caurmērs), kā arī koksnes vainas. Ja priede, egļe un bērzs pieskaitāmi pie

kvalitatīvām koku sugām, kam ir labas lietaskoka īpašības, tad BA pēc šiem rādītājiem atpaliek. BA koksnes blīvums pie 12% mitruma ir 410 – 530 kg/m³ [67]. Stiprības rādītāji nav sevišķi augsti, tādēļ BA koksni Latvijā izmanto tarai, koksnes šķiedru un plātņu rūpniecībai, virpojumiem, kokoglēm, malkai, gaļas un zivju kūpināšanai, tādēļ tas ir perspektīvs izejmateriāls koksnes ķīmiskai pārstrādei, galvenokārt „termokoksnes” (modificētas koksnes) ieguvei. Zemais šķietamais blīvums un mehāniskā izturība ir būtisks trūkums, lai BA kokogles tiktu izmantotas gabalveida AO ražošanai [67], taču tas neizslēdz iespēju tās izmantot GAO iegūšanai. Vienlaicīgi jāatzīmē, ka Latvijā BA koksne kā kokogļu izejviela par salīdzinoši zemu cenu ir konkurētspējīga Eiropas tirgū, kur lielākoties dominē bērzs, skābārdis, t.i. cietie lapu koki [67].

BA (*Alnus incana* (L.) Moench) pieder pie bērza dzimtas (*Betulaceae*) alkšņu ģints (*Alnus* Mill.). Alkšņi ir ziemeļu puslodes kokaugi. Austrumeiropā BA bieži sastop sekundārās augtenēs, piemēram, dabisko egļu mežu vietā un ganību platībās, kur tas ieviešas un vairojas kā pļavu nezāle. Mākslīgi ieaudzējot, tas ir ļoti ātraudzīgs, 9-tajā gadā pēc stādīšanas sasniedzot jau 9 m augstumu [67] ar krājas pieaugumu 5.2 – 9.4 m³/ha gadā [69] un tam nav noteikts ciršanas vecums. BA audzes ļoti plaši izplatītas visā Latvijas teritorijā, bet galvenokārt nelielu audžu veidā gar upju krastiem un atmatās. BA bieži ir viena no pioniersugām izcirtumos uz auglīgām augsnēm un aizaugošās lauksaimniecības zemēs, kur tā ir arvien brīvu platību iekarotāja. Tas ir izplatīts vietās, kuras citām koku sugām ir nepiemērotas. Sliktākos augšanas apstākļos un arī mitrās vietās tie veido plašus krūmājus [70]. BA stumbrs parasti ir raukts, bieži rievains, ar plānu, gludu, gaiši pelēku mizu. Koka augstumam sasniedzot 25 m, stumbra diametrs ir ap 30 cm [67].

Sakņu sistēma BA ir sekla, bet labi veidota, parasti sakoncentrēta augsnes virskārtā. Saknes nav tik dziļas kā melnalksnim, bet veido īpaši bagātīgu, virspusēju un plašu sakņu sistēmu. BA pazīstams kā augsnes īpašību uzlabojoša suga, jo uz tā tievajām saknēm veidojas gumiņi. Tādēļ to audzē kā augsnes auglības uzlabotāja sugu priežu kultūrās mazauglīgās, smilšainās augsnēs [70].

BA koksnes vidējais ķīmiskais sastāvs procentos no absolūti sausas (a.s.) koksnes masas raksturojas ar šādiem skaitļiem [67]:

- pelnu saturs 0.3%,
- hemicelulozes 26.5%,
- tīra celuloze 47.2%,
- lignīns 26.0%

Tieši lielā hemiceluložu daudzuma dēļ BA ir perspektīvs izejmateriāls modificēšanai zem spiediena tvaika atmosfērā, tālākai granulēšanai [71], karbonizācijai un blīvu, mehāniski izturīgu AO pagatavošanai.

1.7. Koksnes modificēšana - hidrotermiskā apstrāde

Līdz šim koksnes modificēšanas mērķis ir uzlabot koksnes izstrādājumu fizikāli - mehāniskās vai ķīmiskās īpašības. Koksnes modificēšanai var izmantot 2 paņēmienus:

- 1) Ķīmiskā apstrāde (ievadot pildvielas, plastifikatorus un izmantojot sintētiskās saistvielas) [72];
- 2) Fizikālā un hidrotermiskā apstrāde, kurās koksnes izstrādājumu īpašības uzlabo ar spiediena un/vai tvaika palīdzību [73-75].

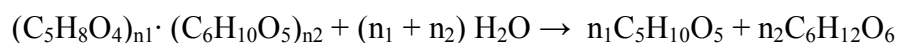
Šajā promocijas darbā ir aprobēta otrā metode, kura ir videi draudzīgāka, un pielāgojama tālākai granulēšanai. Koksnes hidrotermiskā apstrāde ir pētīta jau sen un ir izstrādātas vairākas oriģinālas tehnoloģijas, tādas kā:

- 1) Koksnes grauздēšana pie temperatūras 230 – 300°C („Torrification”) [73];
- 2) Termokoksnes iegūšana pie temperatūras 185 – 215°C („ThermoWood”) [74];
- 3) Plato- process pie temperatūras 160 – 190°C („PLATO-Wood”) [75].

Visos šajos procesos hidrotermiskā apstrāde balstās galvenokārt uz lignocelulozes (LC) izejmateriālu īpašību uzlabošanu, nepielietojot neorganiskos katalizatorus, apstrādājot noteiktu laiku zem spiediena tvaika klātbūtnē. Savā starpā šie procesi atšķiras ar temperatūru diapazonu. Koksnes grauздēšana paredzēta, lai uzlabotu LC materiāla kā kurināmā īpašības, jo palielinās siltuma enerģijas blīvums, rēķinot uz a.s. masu un tilpumu. Bet pēdējie divi hidrotermiskās apstrādes varianti paredzēti, lai uzlabotu dažādu koksnes izstrādājumu bioloģisko izturību. Iegūtajiem materiāliem ir pazemināts blīvums (par 20%) un pretestība liecē (par 35%), bet tos var ekspluatēt vidēs ar paaugstinātu mitruma saturu un sēņu iedarbību, piemēram, pirtīs un dārza mēbelēs [76].

Bet bez iepriekšminētajām pozitīvajām īpašībām, hidrotermiskai koksnes apstrādei var rast vēl vienu lielisku pielietojumu – tā uzlabo iegūtās koksnes pašaistošās īpašības. Šādā t.s. autohidrolīzes procesā pirmās sadalās hemicelulozes. Atšķeloties acetilgrupām, veidojas etiķskābe, un šāda vāji skāba vide ir pietiekama, lai notiktu hemiceluložu tālāka hidrolīze [71].

Hemicelulozēm ir amorfa struktūra, tādēļ tās šķīst ūdenī un līdz ar to sadalās 100 reizes ātrāk kā celuloze un galvenā hidrolīzes reakcija ir [71]:



Hidrolīzes rezultātā rodas 5 un 6 oglekļa cukuri (pentozes un heksozes). Šie cukuri ir ļoti reaģētspējīgi skābes un siltuma iedarbībā tie dehidratējas par furfurolu un citiem sadalīšanas produktiem. Tie, reaģējot ar lignīnu paaugstinātā temperatūrā, pārvēršas polimērveida vielā, kas dod pašsaistošus LC materiālus ar labām mehāniskām īpašībām un lielisku formas noturību. Hidrotermiskās apstrādes procesā notiek arī lignīna daļas daļēja hidrolīze līdz mazmolekulāriem lignīna produktiem. Tikai celulozes daļā nenotiek nekādas vērā ņemamas izmaiņas [71].

Ar tvaiku apstrādāti LC materiāli satur 10 – 30% ūdenī šķīstošās vielas, kuru sastāvā ietilpst cukuri, cukuru polimēri, dehidratēti ogļhidrāti, furfurola produkti, lignīns un lignīna produkti, kas piedalās tālākās reakcijās, spiediena un temperatūras ietekmē veidojot šķērssaites LC materiālā. Rezultātā karstās presēšanas vai granulēšanas operācijās tie kļūst termoreaktīvi [71]. Tādējādi pēc granulēšanas jauniegūtajā kompozītmateriālā celulozes šķiedras darbojas kā matrica, bet hemiceluložu un lignīna mazmolekulārie savienojumi kā pildviela.

Ir arī pētījumi, kur cukurus izmanto kā saistvielu, iegūstot no tādām ar cukuriem bagātām izejvielām kā cukurniedru bagase u.c. Pēc izdalīšanas saistvielu sajauc ar grūti presējamiem LC materiāliem, lai iegūtu kompozītmateriālus [77]. Šāda veida hidrotermiskā apstrāde parasti notiek temperatūras robežās no 150°C līdz 230°C. Lai maksimāli sadalītos hemicelulozes, pietiek ar 180°C [78]. Pie šādas temperatūras hidrotermiskās apstrādes enerģijas patēriņš ir tāds pats kā parastam zāģmateriālu žāvēšanas procesam [74]. Vēl viena hidrotermiskās apstrādes priekšrocība ir tā, ka enerģijas patēriņš modificētas koksnes (MK) malšanai ir aptuveni 3 reizes mazāks, kā neapstrādātas koksnes ar mitruma saturu 12 – 16 % malšanai [73,79].

1.8. Granulēšanas process

Biomasai ir priekšrocība no apkārtējās vides piesārņojuma viedokļa, ja to lieto fosilo kurināmo vietā, kā rezultātā samazinās skābo un siltumnīcas efektu izraisīto gāzu izmeši atmosfērā. Bet lielā mitruma satura, nevienādo izmēru un formu, kā arī zemā bēruma blīvuma dēļ, biomasu ir sarežģīti transportēt, uzglabāt un pārstrādāt. Tādēļ viens no problēmu risinājumiem bija biomasas materiālu blīvināšana, veidojot granulas, briketes vai gabalizstrādājumus [63]. Blīvināšana biomasas tilpumsvaru palielina no 40 – 200 g/l līdz 600

– 800 g/l [80]. Mūsdienās procesus, kuros ar spiediena palīdzību blīvina izejmateriālu, klasificē 3 veidos [63]:

- 1) Granulēšana ekstrūderā;
- 2) Granulēšana plakanās matricas granulatorā;
- 3) Briketēšana.

Ekstrūderā izejmateriālu ar gliemežtransportieri vai virzuli spiež cauri cilindriskai matricai ar noteikta izmēra caurumiem, veidojot kompaktas cilindriskas granulas. Granulēšana plakanās matricas granulatorā notiek, presējot izejmateriālu caur plakanas matricas perifēriju ar noteikta izmēra caurumiem ar rotējošu robainu veltņu palīdzību. Berzes, kas rodas starp presējamā materiāla daļiņām un cauruma sienīņu, rezultātā presmasa kļūst plūstoša un daļiņas tiek saspīestas viena pret otru, bet pēc atdzišanas veidojas blīva granula ar diametru, kas atkarīgs no caurumu diametra preses matricā [63].

Saistīšanās spēki, kas darbojas starp atsevišķām daļiņām blīvinātos produktos iedalās 5 grupās: a) cietie tilti, kas veidojas sacietējot šķidrājiem tiltiem; b) savstarpējās pievilkšanās spēki, kas veidojas starp cietajām daļiņām; c) mehāniski izveidojušās saites; d) adhēzijas un kohēzijas spēki un e) starpfāžu spēki un kapilārais spiediens [81].

Augsta spiediena un temperatūras ietekmē cietie tilti veidojas kontakta vietās molekulu difūzijas rezultātā no vienas daļiņas uz otru. Cietos tiltus starp daļiņām veido dažu vielu kristalizācijas procesi un ķīmiskās reakcijas, saistvielu un sakusušo komponentu sacietēšanas rezultātā. Tie galvenokārt veidojas atdziestot blīvinātiem produktiem. Šķidrū vielu (brīvais ūdens u.c.) klātbūtne izraisa papildus kohēzijas spēkus starp daļiņām [63].

Granulēšanas saistviela vai piedeva var būt gan šķidrums, gan cieta viela, kas starp daļiņām izveido tiltus, plēves, matricas. Tās var radīt arī ķīmiskās reakcijas, kas noved pie daļiņu savstarpējās sasaistīšanās granulā. Tvaika kondicionēšanu un priekšapstrādi ar tvaiku lieto, lai siltuma un mitruma ietekmē aktivētu izejvielas iekšējās vai pievienotās saistvielas. Saistvielas izvēle ir atkarīga no tās izmaksām un ekoloģiskuma. Lai uzlabotu granulu kvalitāti, saistvielas parasti pievieno 0.5 – 5% no a.s. masas tādos gadījumos, ja mehāniskās īpašības neatbilst kvalitātes standartiem vai tirgus prasībām. Biomasas materiālu blīvināšanai lieto vairāk kā 50 organiskas un neorganiskas saistvielas [63].

Ir radies priekšstats, ka lapkoku koksne nav piemērota granulu ražošanai, jo tās blīvināšanai jāpatērē daudz enerģijas un tā aizsprosto caurumus granulatora matricā. To var sagraulēt tikai pievienojot 15-35% mizas, lai iegūtu augstas kvalitātes granulas [82]. Šajā promocijas darbā paredzēts izstrādāt tehnoloģiju, kas pierādīs, ka lapkoku koksni var granulēt, neizmantojot nekādas papildus saistvielas un piedevas, ja to pirms tam apstrādā paaugstinātā

temperatūrā zem spiediena ūdens tvaika atmosfērā. Šāda apstrāde daļēji depolimerizē koksnē esošās hemicelulozes un radušies ūdenī šķīstošie savienojumi ir lieliska saistviela. Process ir videi draudzīgs, jo netiek izmantotas sintētiskās ķīmikālijas [71].

Granulu mehāniskās īpašības un tilpumsvars ir atkarīgs no ūdenī šķīstošo vielu satura presējamā materiālā [83]. Kā jau sadaļā 1.5. minēju, BA koksnē ir 26.5% viegli hidrolizējamo hemiceluložu, kas ir pietiekams, lai pēc hidrotermiskās apstrādes un granulēšanas veidotos mehāniski izturīgas granulas. Arī lignīns darbojas kā saistviela presējamā materiālā, jo pie paaugstinātas temperatūras tas kļūst mīksts un piedalās kompozīta struktūras veidošanās procesā [63].

Nemot vērā to, ka izejmateriāls pirms granulēšanas satur zināmu daudzumu ūdenī šķīstošās vielas, tad mitruma saturam pirms granulēšanas ir liela nozīme blīvināta kompozīta veidošanas procesos [63]. Tas darbojas gan kā saistīšanās aģents, gan kā smērviena. Ūdens palīdz attīstīties Van der Valsa spēkiem, palielinot kontaktvirsmu starp daļiņām. Daudzos pētījumos atzīmēts, ka atkarībā no izejmateriāla dabas un struktūras mitruma saturs (noteiktās robežās) pirms granulēšanas ietekmē iegūto granulu mehāniskās īpašības. Tās pasliktinās, sasniedzot zināmu izejmateriāla mitruma saturu. It īpaši tas ir svarīgs, ja jāgranulē šķīdramainas vielas. Tās nespēj sorbēt ūdeni kondicionēšanas laikā un tas uzkrājas uz virsmas, kas ir par iemeslu daļiņu savstarpējai slīdēšanai. Rezultātā granulas iekšējā daļa ekstrudējas ātrāk nekā ārējā daļa, veidojot granulas t.s. „egļītes” formā, kas stipri pazemina granulu mehāniskās īpašības [63]. Augstas kvalitātes granulas no skuju koksnes skaidām var pagatavot, ja izejmateriāla mitrums pirms granulēšanas ir robežās 6–12% [84]. Hidrotermiski apstrādāta BA koksne no šāda aspekta nav pētīta, tādēļ viens no promocijas darba uzdevumiem ir izpētīt MK mitruma satura pirms granulēšanas ietekmi uz iegūto nekarbonizēto un karbonizēto granulu, kā arī uz pēc tam iegūto GAO kvalitātes rādītājiem.

Lai varētu presēt jebkuru izejmateriālu, to nepieciešams samalt līdz noteiktam daļiņu izmēram. Daļiņu izmēri ļoti ietekmē granulu mehāniskās īpašības. Lielākoties, jo mazāki ir daļiņu izmēri, jo labākas granulas mehāniskās īpašības. Smalkākas daļiņas sorbē vairāk mitruma nekā lielākas daļiņas, līdz ar to ir viendabīgāks mitruma sadalījums pa presējamo materiālu. Lielas daļiņas ir par iemeslu granulu lūšanai. Pārmērīga smalcināšana nav ieteicama, jo tā sadārdzina produkta izmaksas. Dažādu frakciju maisījums var dot optimālu granulu kvalitāti, jo tad notiek savstarpējā daļiņu saistīšanās ar lielu kontaktvirsmu [63]. Ir daudzas rekomendācijas par optimālo daļiņu izmēru sadalījumu granulējamā materiālā. Viena no tām apskatāma 1.2. tabulā.

Rekomendējamais fracionālais sastāvs, lai iegūtu augstas kvalitātes granulas [63]

| Sietu izmērs (mm) | Procentuālais sastāvs materiālam, kas palicis uz sieta (%) |
|-------------------|--|
| 3.0 | Līdz 1% |
| 2.0 | Līdz 5% |
| 1.0 | Apmēram 20% |
| 0.5 | Apmēram 30% |
| 0.25 | Apmēram 24% |
| < 0.25 | Ne mazāk kā 20% |

Promocijas darbā uzmanība pievērsta arī fracionālā sastāva ietekmei uz MK granulu mehānisko izturību, jo hidrotermiski apstrādāta koksne arī no šāda skatu punkta vēl nav pētīta.

1.9. Karbonizācijas process

Karbonizācija (pārogļošana, lēnā pirolīze) ir priekšapstrāde fizikālajai aktivācijai ar pārkarsētu ūdens tvaiku. Karbonizācijas process ir izejmateriāla termokīmiska apstrāde bezskābekļa vidē ar mērķi iegūt oglekli saturošu produktu ar pēc iespējas mazāku gaistvielu saturu. Negaistošā oglekļa saturs ir atkarīgs arī no karbonizācijas parametriem – beigu temperatūras un karsēšanas ātruma [85-88].

Biomasa un tās galvenais pārstāvis – koksne – ir anizotrops materiāls. Anizotropija saistīta ar to, ka koksne sastāv no vairākām komponentēm: celulozes, lignīna, hemicelulozēm, ekstraktvielām un neorganiskās daļas (pelniem). Pārogļošanas procesa laikā pirmās sadalās hemicelulozes, tad lignīns un celuloze [85]. Ogles struktūras veidošanās galvenokārt ir atkarīga no lignīna un celulozes satura izejmateriālā – jo augstāks to saturs, jo blīvāka iegūtās ogles un AO struktūra [86].

Zinātniskajās publikācijās ir dažādas versijas par lignīna sadalīšanās sākuma temperatūru: 160-170°C [89], 180°C [88,90,91] un 215°C [92], bet par to, ka lignīns ir termiski stabilākais komponents, visi zinātnieki ir vienprātis. Lignīnam termiskās sadalīšanās maksimums iestājas pie 370°C un tā termiskā sadalīšanās notiek plašā temperatūras diapazonā no 170°C līdz pat 750° [88]. Tas noved pie tā, ka iegūtās termiskās sadalīšanās līknes pārklājas ar hemiceluložu un celulozes termiskās sadalīšanās līknēm. Celulozes termiskā destrukcija sākas pie 280°C, bet maksimumu sasniedz un strauji sadalās

līdz 340–370°C [88]. Hemicelulozes ir termiski nestabilākā koksnes komponente un atkarībā no sastāva termiskā destrukcija var sākties jau no 180°C ar maksimumu pie 200–240°C [88-93].

Koksnē komponentu kompleksā termiskā noārdīšanās zināmā mērā atbilst tam, kā noārdās koksnes komponentes atsevišķi. Lignīns ieņem it kā starpstāvokli. Ja karsējot novērtē ne tikai lignīna masas zudumus, bet arī tā strukturālās izmaiņas, kas notiek makromolekulā, tad lignīns termiskās izturības ziņā ir izturīgāks par hemicelulozēm, bet neizturīgāks par celulozi. Jau pie lignīna kušanas temperatūras (170 – 180°C) tā molekulā noris kondensācijas process, bet, turpinot temperatūras paaugstināšanu, pie 210°C veidojas gaistoši sadalīšanās produkti. Tā ir temperatūra, kad līdz aktīvai celulozes sadalīšanās reakcijai vēl tālu. Turpretī, lignīna makromolekulā jau notiek vājāko saišu trūkšana starp elementārposmiem un notiek uzbūves pārstrukturizēšanās: vājās α - un β -alkilsaites nomainās ar stiprākām saitēm. Ja jautājumam par komponentu termisko izturību pieiet no to pakāpeniskas noārdīšanās viedokļa, t.i. no tehnoloģiskā viedokļa, tad termiski visizturīgākais komponents izrādās lignīns. Tā kā celulozes mikrofibrillas ietvertas lignīnā un hemicelulozēs, tad levoglikozāns, kas radies, depolimerizējoties celulozei pēc brīvo radikāļu mehānisma ar ķēdes pārnese, saskaras ar hemiceluložu un lignīna sadalīšanās produktiem un noārdās vai reaģē ar tiem [88]. Tātad var secināt, ka koksnes komponenti savstarpēji iespaido viens otra termisko noārdīšanos, jo procesā iesaistītas reakcijas, kas noris, trūkstot saitēm, kas saista atsevišķos koksnes komponentus tās lignīna – ogļhidrātu kompleksā.

Koksnes kā materiāla fizikāli-ķīmiskās īpašības izmainās pirms tās piroģenētiskās sadalīšanās temperatūras sasniegšanas. Koksnes termiskās noārdīšanās process sākas pie 270°C, polimerizācijas pakāpe polisaharīdiem strauji samazinās, notiek lignīna kušana un kondensācija. Pēc 400°C parastā struktūra jau ir pazudusi pavisam, bet to nomaina kondensētās sistēmas ar zināmu orientācijas pakāpi. Palielinot temperatūru no 400 līdz 700°C, palielinās oglekļa režģa izmēri un samazinās attālums starp oglekļa atomiem [87].

Pāroģļošanas procesu var sadalīt četros posmos [88]:

1) Žūšanas posms, kas beidzas jau pie apmēram 150°C. No modificētas koksnes iztvaiko ūdens, ķīmiskais sastāvs nemainās un gaistošie produkti neveidojas.

Elementsastāvs: C – 47.41%; H – 6.54%; O – 46.05%.

2) Koksnes katalītiskās noārdīšanās sākumposms. Tas noris pie temperatūras no 150 līdz 270°C. Šajā posmā sākas to koksnes komponentu noārdīšanās, kuras ir termiski mazāk izturīgas. Izdalās reakcijas ūdens, ogļskābā gāze, oglekļa monoksīds u.c.

Elementsastāvs: C – 58.14%; H – 6.02%; O – 35.81%.

3) Pirolīzes posms – ļoti strauja koksnes noārdīšanās ar siltuma izdalīšanos. Šajā posmā izdalās LC noārdīšanās produktu galvenā masa. Eksotermiskās reakcijas sākas pēc 270°C un pirolīzes posms beidzas pie 400°C.

Elementsastāvs: C – 76.10%; H – 4.90%; O – 19.00%.

4) Kvēlināšanas posms, kas turpinās no 450 līdz 600°C. Tā beigu temperatūra atkarīga no aparāta tipa un tā, kādai vajadzībai ogles nepieciešamas. Kvēlināšanas laikā izdalās arī neliels daudzums šķidro produktu, bet ievērojami izdalās nekondensējamās gāzes. Reakcijas ir endotermiskas, tādēļ šajā posmā pārrogojamajam materiālam siltums jāpievada no ārpuses.

Elementsastāvs: C – 93.80%; H – 2.65%; O – 3.55%.

LC materiālu karbonizācijas rezultātā veidojas 3 produkti [94]:

- 1) Cietais atlikums jeb kokogles (20 – 30%, no abs. sausas koksnes masas);
- 2) Kondensāts (50 – 60% no mitras koksnes masas);
- 3) Nekondensējamās gāzes (15 – 20% no abs. sausas koksnes masas).

Nekondensējamās gāzes satur oglekļa dioksīdu, oglekļa monoksīdu, metānu, nepiesātinātos ogļūdeņražus un ūdeņradi. Temperatūrai paaugstinoties, oglekļa dioksīda saturs krītas un palielinās degošo gāzu daudzums - sākumā oglekļa monoksīda, bet pēc tam arī metāna, nepiesātināto ogļūdeņražu un ūdeņraža saturs. Līdz ar to pieaug arī gāzu sadegšanas siltums [95].

Kondensāts ir nešķīstošās nosēddarvas emulsija organisko LC termiskās noārdīšanās produktu ūdens šķīdumā. Emulsija noslāņojas apakšējā nosēddarvas slānī un dzidrā daļa – augšējā ūdens slānī. Nostādinātais destilāts ir vairāku simtu individuālu vielu maisījuma ūdens šķīdums. Pārstāvētas praktiski visas organisko savienojumu klases, kas satur oglekli, ūdeņradi, skābekli un slāpekli [95]. Agrāk nostādināto destilātu izmantoja etiķskābes un metilspirta iegūšanai, bet tagad tvaiku un gāzu maisījumu nekondensē, bet karstu tvaiku-gāzu stāvoklī sadedzina kurtuvē, lai apgādātu ar siltumenerģiju karbonizācijas procesu [88]. Jo mazāks izejmateriāla mitrums, jo mazāks siltuma daudzums nepieciešams karbonizācijas procesa realizēšanai, un atteikšanās tvaiku-gāzu maisījuma sadegšanas siltums ir lielāks [88]. Pēc modificēšanas un granulēšanas karbonizācijas izejvielas mitrums ir 4 – 6% un tas varētu būt pietiekošs, lai granulū pārrogošanas process pats nodrošinātu sevi ar siltumenerģiju.

Cietais atlikums jeb kokogles no AO viedokļa ir svarīgākais karbonizācijas produkts. Kokogļu iznākums atkarīgs no izejvielas, karbonizācijas beigu temperatūras un temperatūras celšanas ātruma [95,96]. Koksnes termiskā sadalīšanās noris plašā temperatūras diapazonā, bet galvenā gaistošo produktu masa izdalās līdz 350 – 400°C. Ja temperatūru ceļ augstāk, vēl iegūst nelielu daudzumu darvu, bet nekondensējamās gāzēs pieaug ogļūdeņražu saturs, parādās

ūdeņradis, samazinās oglekļa dioksīda daudzums [94]. Lai atbrīvotos no darvas paliekām kokoglēs, tās kvēlina līdz 500 – 550°C. Jo augstāka karbonizācijas beigu temperatūra, jo augstāks negaistošā oglekļa saturs oglēs, bet iznākums samazinās. Iznākums, atkarībā no beigu temperatūras un koksnes sugas parasti mēdz svārstīties robežās no 20 – 30% no a.s. masas [94-96]. Lielāki ogļu iznākumi (30 – 40%) ir izejvielām ar lielāku lignīna saturu (40 – 55%) pirms karbonizācijas, tādām kā riekstu čaumalas un augļu kauliņi [96]. Granulētas modificētas BA koksnes ogļu iznākumam arī vajadzētu būt augstākam kā neapstrādātai koksnei, jo pēc hidrotermiskās apstrādes un granulēšanas O/C attiecība samazinās [79]. Viens no promocijas darba uzdevumiem ir izpētīt karbonizācijas beigu temperatūras ietekmi uz iegūto ogļu iznākumu no a.s. MK masas.

Daudzās publikācijās zinātnieki nonākuši pie slēdziena, ka AO poru struktūra un izmēru sadalījums ir atkarīgs no aktivācijas izejmateriāla dabas [56,97-100]. Karbonizācijas process ietekmē gala produktu īpašības un rūpīga karbonizācijas parametru izvēle arī ir ļoti svarīga, lai iegūtu nepieciešamās kvalitātes un struktūras AO [97]. Karbonizācijas mērķis ir palielināt oglekļa saturu un izveidot tādu sākotnējo porozitāti izejas oglē, lai varētu to tālāk aktivēt un iegūt augstas kvalitātes adsorbentus. Viens no galvenajiem parametriem, kas ietekmē AO struktūru, ir karbonizācijas beigu temperatūra. Ja karbonizācijas temperatūra ir augsta, tad iegūtās AO ir augstāka mikroporainība [98].

AO mikroporu tilpums, īpatnējā adsorbcijas virsma un poru izmēri ir atkarīgi arī no karbonizācijas temperatūras celšanas ātruma. Ceļot temperatūru robežās no 400 līdz 700°C, pēc aktivācijas iegūtā sorbenta poru tilpums un īpatnējā virsma nedaudz samazinās. Poru izmēri samazinās līdz karbonizācijas temperatūrai 600°C. Ja pie 400°C karbonizētām oglēm pēc aktivācijas poru izmērs ir ap 1.5 nm, tad pie 600°C tās vairs ir tikai 1.1 nm platas, bet pie 700°C poru izmēri jau nedaudz palielinās – 1.3 nm [99]. Paceļot karbonizācijas temperatūru virs 700°C, krasi krītas kā īpatnējā adsorbcijas virsma, tā poru tilpums un tik pat strauji palielinās poru izmēri. No mikroporu struktūras viedokļa visoptimālākā karbonizācijas temperatūra ir 550 – 600°C. Kvēlināt pie augstākas temperatūras nav nepieciešams, jo pēc 550°C sākās pastiprināta ogles gazifikācija un palielinās nodegums [99]. Sakarība starp temperatūras celšanas ātrumu un poru īpašībām redzama 1.3. tabulā, kur var redzēt, ka, palielinoties temperatūras celšanas ātrumam, poru īpašības kļūst sliktākas – samazinās gan virsmas laukums, gan kopējais poru tilpums un palielinās poru izmēri. Tātad pie intensīvākas karbonizācijas mikroporu izmēri būs lielāki [100].

Karbonizācijas temperatūras celšanas ātruma ietekme uz AO porainību [100]

| Temperatūras celšanas ātrums, °C/min | Virsmas laukums, m ² /g | Mikroporu tilpums, mm ³ /g | Poru izmēri, nm |
|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| 1.0 | 410 | 240 | 0.76 |
| 2.2 | 371 | 180 | 0.80 |
| 3.3 | 319 | 170 | 0.94 |
| 4.0 | 304 | 150 | 1.24 |

Svarīgs AO optimālas struktūras veidošanās priekšnoteikums ir nodegums, kas savukārt ir atkarīgs no aktivācijas aģenta, ilguma un temperatūras, kā arī no O/C attiecības izejvielā. Vislabāko porozitāti un līdz ar to adsorbcijas spēju var nodrošināt, ja nodegums ir ap 50%. Lielākam nodegumam nav nozīmes, jo mikroporas izdeg un līdz ar to arī samazinās AO adsorbcijas spēja [97].

Ņemot vērā iepriekš apskatīto informāciju var secināt, ka, lai izstrādātu tehnoloģiju labas kvalitātes GAO iegūšanai no BA koksnes, nepieciešams izpētīt sekojošus jautājumus:

- a) BA koksnes frakcionālā sastāva pirms hidrotermiskās apstrādes un apstrādes ilguma ietekme uz nekarbonizētu un karbonizētu blīvinātu paraugu mehāniskajām īpašībām;
- b) MK ūdenī šķīstošo komponentu satura ietekme uz blīvināto kompozītmateriālu mehāniskajām īpašībām pirms un pēc karbonizācijas;
- c) MK mitruma un frakcionālā sastāva pirms granulēšanas ietekme uz iegūto nekarbonizēto, karbonizēto un GAO kvalitāti;
- d) karbonizācijas beigu temperatūras ietekme uz karbonizēto un GAO īpašībām;
- e) aktivācijas režīma (ilguma, temperatūras un aģenta daudzuma) ietekme uz iegūto GAO iznākumu, mehāniskajām īpašībām un adsorbcijas spēju.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

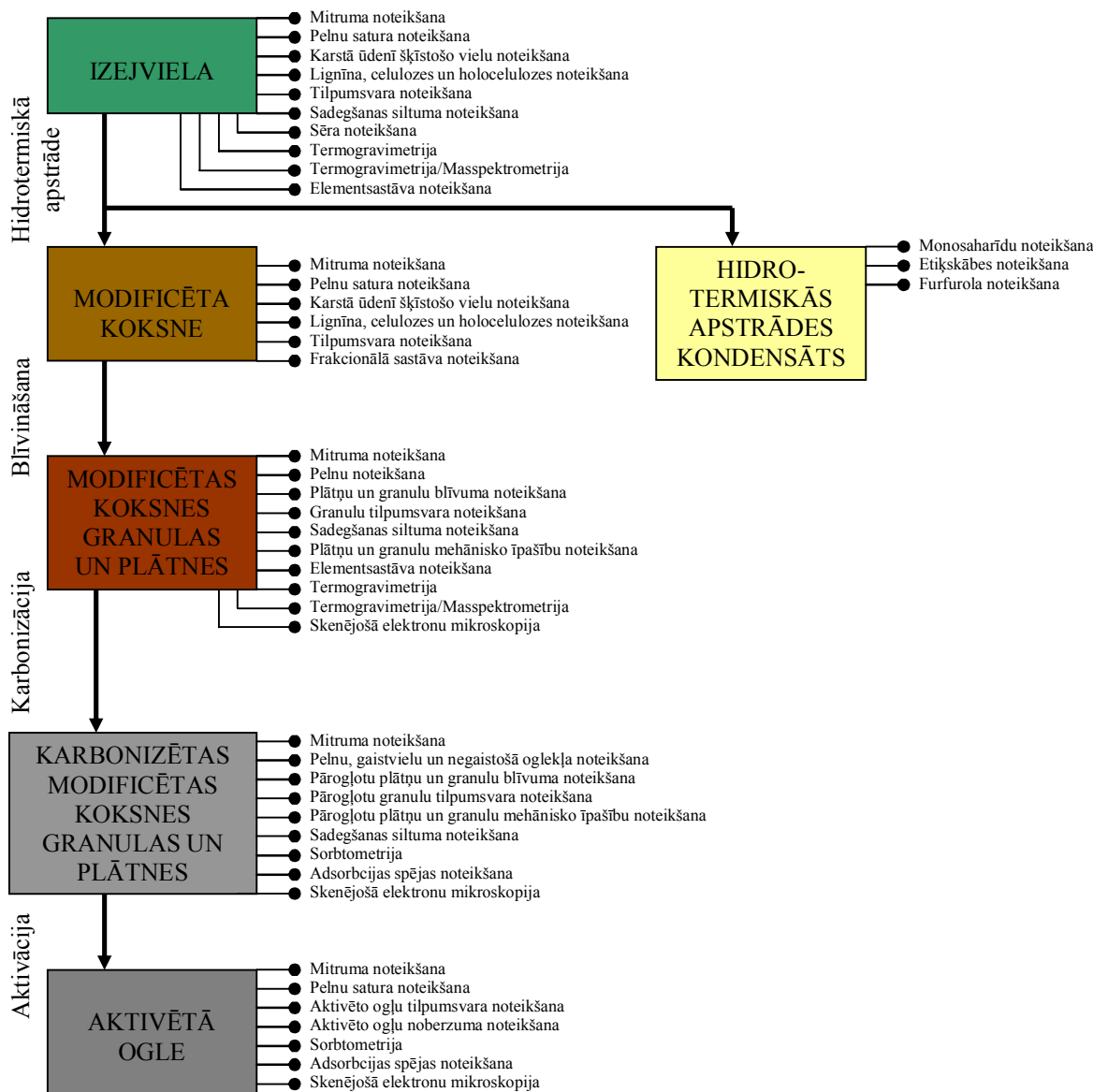
GAO iegūšana no hidrotermiski apstrādātas koksnes sastāv no sekojošiem etapiem (skat. 2.1. att.):

- 1) BA paraugu (šķeldu un skaidu) sagatavošana;
- 2) Paraugu hidrotermiska apstrāde;
- 3) MK paraugu žāvēšana (ja nepieciešams);
- 4) MK paraugu malšana;
- 5) MK paraugu blīvināšana;
- 6) Granulētas MK karbonizācija;
- 7) Karbonizētu paraugu aktivācija ar pārkarsētu ūdens tvaiku.



2.1. att. GAO iegūšana no hidrotermiski apstrādātas un granulētas koksnes

Promocijas darba eksperimentālā gaita un izmantotās analīzes metodes shematiski attēlotas 2.2. att., kas sīkāk ir aprakstītas šajā sadaļā.



2.2. att. Darba gaita un analīzes metodes

2.1. Baltalkšņa koksnes izvāle

Lapu koku koksne ir vairāk piemērota hidrotermiskai pārstrādei kā skuju koku koksne, jo tajā ir lielāks hemiceluložu saturs, kas pēc modifikācijas darbojas kā saistviela blīvu un mehāniski stipru granulu iegūšanai. Tā ir piemērotāka arī tādēļ, ka tā satur vairāk acetilgrupas, kas reakcijas vidē hidrotermiskās apstrādes jeb t.s. autohidrolīzes laikā nodrošina lielāku autokatalizatora (etiķskābes) daudzumu, kas palīdz sašķelt hemicelulozes. Visizplatītākā lapkoku suga mūsu platuma grādos ir bērzs. Bērzam hemiceluložu saturs arī ir visaugstākais, bet tas ir ļoti pieprasīts un dārgs materiāls, ko plaši izmanto kā lietaskoku, papīrmalku, lobītā un drāztā finiera ražošanā u.c. Balstoties uz literatūras apskatu secināts, ka BA ir trešais izplatītākais lapu koks Latvijā, ir ātraudzīgs un nav pieprasīts kā lietaskoksne [67]. Dēļ augstā

hemiceluložu un zemā pelnu satura, tas ir izvēlēts kā perspektīvs izejmateriāls modificēšanai zem spiediena tvaika atmosfērā, tālākai granulēšanai, karbonizācijai un blīvu, mehāniski izturīgu AO pagatavošanai.

2.2. Paraugu sagatavošana

BA šķeldu (dažas dienas pēc ciršanas) ar frakcionālo sastāvu no 20 – 90 mm, un ar relatīvo mitrumu $w_r = 40-50\%$ piegādāja no Salaspils mežniecības.

Žāvēšana. Lai varētu malt un sijāt, BA šķeldu žāvē līdz relatīvajam mitrumam 12 – 15%, izturot istabas temperatūrā līdz sasniedz nepieciešamo mitrumu.

MK pēc hidrotermiskās apstrādes žāvēja līdz relatīvajam mitrumam 4-12%. Žāvēšanu veic $105 \pm 5^\circ\text{C}$ temperatūrā firmas „MEMMERT” žāvskapī, kas aprīkots ar gaisa cirkulāciju un automātisko temperatūras regulēšanu.

Malšana. Izžāvētas BA koksnes šķeldas mala Vācu firmas *Retch* dzirnavās līdz nepieciešamajiem daļiņu izmēriem tālākām operācijām:

- Ķīmiskām analīzēm sagatavoja BA un MK paraugus ar frakcionālo sastāvu - $0 < fr. \leq 0.25$ mm, samaļot dzirnavās caur 0.25 mm sietu, bet Termogravimetrijas/masspektrometrijas un elementorganiskās analīzes pētījumiem paraugus samala dzirnavās caur 0.5 mm sietu un pēc tam izsijāja līdz izmēriem $0.2 < fr. \leq 0.4$ mm.
- Hidrotermiskās apstrādes eksperimentiem sagatavoja 4 veidu BA koksnes paraugus ar frakcionālo sastāvu:
 - a) $0 < fr. \leq 0.63$ mm;
 - b) $1.00 < fr. \leq 2.00$ mm;
 - c) $0.63 < fr. \leq 2.00$ mm;
 - d) Šķelda 20 – 90 mm, kuru pēc hidrotermiskās apstrādes mala caur 2 mm sietu.

Kondicionēšana. Lai izpētītu hidrotermiski apstrādātas koksnes mitruma satura pirms granulēšanas ietekmi uz nekarbonizētu un karbonizētu granulu un GAO kvalitāti, sagatavoja paraugus ar 5 veidu mitrumiem: 4%, 6%, 8%, 10% un 12%. Nepieciešamo mitruma saturu sasniedza, sajaucot MK ar frakcionālo sastāvu zem 2.0 mm ar aprēķināto ūdens daudzumu un izturot slēgtā traukā pie istabas temperatūras 72 stundas.

Smalcināšana. Izejvielu, starpproduktus un produktus smalcināja pietā un izsijāja līdz nepieciešamajam frakcionālajam sastāvam:

- Karbonizētas MK granulas tālākai aktivācijai sasmalcināja līdz izmēriem 1 - 3 mm.

- Pelnu, gaistvielu, negaistošā oglekļa un adsorbcijas spējas noteikšanai paraugus sasmalcināja līdz izmēriem 0.2 - 63 mm.
- GAO noberzuma noteikšanai paraugus smalcināja un izsijāja līdz izmēriem 0.63 – 2.00 mm.

2.3. Darba gaita un nepieciešamās iekārtas

2.3.1. Mitruma noteikšana

Mitrumu noteica:

- a) žāvskapī, žāvējot to vairāk nekā 4 stundas līdz konstantam svaram pie $105 \pm 5^\circ\text{C}$ pēc DIN 52183 [101];
- b) ar firmas “Kern” mitruma mērītāju “KERN-MLB50-3”.

Kontroles analīzes parādīja, ka pēc abām metodēm iegūst vienādus rezultātus.

2.3.2. Hidrotermiskā apstrāde

Lai hidrotermiski apstrādātu BA koksnes šķeldas un līdz noteiktiem izmēriem maltu koksni, izmantoja 4 metodes:

1) **Laboratorijas tipa autoklāvs** (1 l). BA koksnes skaidas ievieto autoklāvā, pielej ūdeni un silda no ārpuses līdz sasniedz nepieciešamo temperatūru.

2) **Laboratorijas tipa autoklāvs, kas aprīkots ar tvaika padevi un nopūšanu** (1 l). BA koksnes skaidas ievieto autoklāvā, ko silda no ārpuses līdz sasniedz nepieciešamo temperatūru, tad periodiski padod un nopūš tvaiku.

3) **Caurplūdes pilotreaktors** (18 l), kurā ir iespēja precīzi un elastīgi mainīt tvaika plūsmas spiedienu, plūsmas ātrumu un temperatūru. Tvaiku padod reaktora apakšā, bet augšpusē tas tiek kontrolēts un nopūsts ar zināmu ātrumu.

4) **Periodiskas darbības pilotiekārta – autoklāvs** ar ārējo apsildi, kas paredzēts koksnes gabalmateriālu hidrotermiskai apstrādei. BA šķeldas vai skaidas ievieto autoklāvā uz paplātēm, pievieno noteiktu daudzumu ūdens, tvaika vides nodrošināšanai, un silda pēc noteikta režīma.

2.3.3. Karstā ūdenī šķīstošo vielu noteikšana

Karstā ūdenī šķīstošās vielas nosaka pēc vispārpieņemtās koksnes analīzes metodes [102], ekstrahējot ar attīrītu (demineralizētu) ūdeni. Iesver 3 g parauga ar precizitāti 0.1 mg un aplej ar 150 ml karsta destilēta ūdens, iztur 3 h vāroša ūdens vannā ar atteces dzesētāju. Pēc

tam filtrē caur stikla poru filtru, kuru žāvē līdz konstantam svaram pie $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$, atdzesē eksikatorā un nosver.

2.3.4. Monosaharīdu, furfuroļa un etiķskābes noteikšana

Monosaharīdus noteica izmantojot α -diola grupas reakciju ar perjodātu (Malaprada reakcija) [103], kur radušos perjodātu reakcijā ar jodīdu pārvērta par jodu, kura daudzumu kvantitatīvi noteica, titrējot ar nātrija tiosulfātu..

Furfuroļu un etiķskābi noteica gāzu hromatogrāfā „CHROM-5”. Kolonna pildīta ar modificētu polietilēnglikolu. Nesējgāze – hēlijs, detektors - liesmas jonizācijas. Rezultātus aprēķina programma „PeakSimple 3.29”.

2.3.5. Termogravimetriskā analīze (TGA)

Darbā izmantoja termogravimetriju iekārtu TGA/SDTA 851 ar Mettler Toledo termoanalizatoru. Pārbaudes režīms: no $25 - 700^{\circ}\text{C}$; temperatūras celšanas ātrums $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; slāpekļa atmosfēra ar plūsmas ātrumu $20 \text{ ml}/\text{min}$.

2.3.6. Termogravimetrija/masspektrometrija (TG/MS)

Darbam izmantota aparatūra, kas atrodas Ungārijas Zinātņu Akadēmijas materiālzinātņu institūtā. Institūta speciālistu modificētiem Perkin-Elmer TGS-2 termosvariem pievienots Balzers QMG 511 masspektrometrs, kur kā nesējgāzi izmantoja argonu. Iegūto rezultātu apstrāde pilnībā datorizēta. Analīzei iesver aptuveni 5 mg sagatavotā parauga, ievieto platīna kausiņā un ceļ temperatūru no $20 - 900^{\circ}\text{C}$ ar ātrumu $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Nelielu daudzumu nesējgāzes ievada masspektrometra jonu avotā, kura masu spektrālās noteikšanas elektronu trieciena jonizācijas enerģija bija 70 eV .

2.3.7. Elementsastāva noteikšana

Elementsastāva noteikšanai izmanto Elementanalizatoru vario MACRO CHNS (Elementar Analysensysteme GmbH, Vario MACRO CHNS) ar siltumvadīšanas detektoru.

Homogenizētu paraugu iepakoj alvas folijā, iepriekš tam pievienojot volframa oksīda (WO_3) pulveri, kas darbojas kā degšanas katalizators, kā arī, lai kolonas stiklu aizsargātu no nātrija, kālija un citu metālu iedarbības. Volframa oksīda pulveri pievieno attiecībā no $1 : 1$ līdz $1 : 3$, atkarībā no parauga dabas. Visu sapsē tabletē un ievieto automātiskajā paraugu padevējā.

2.3.8. Lignīna, celulozes un holoceluložu noteikšana

Lignīnu noteica pēc Klāsona ar 72% sērskābi. Celulozes noteikšanā izmantoja slāpekļskābi pēc Kiršnera-Hofera metodes, bet holoceluložu un hemiceluložu noteikšanai izmantoja t.s. Vaiza metodi, pēc kuras vispirms nosaka holocelulozes saturu (hemicelulozes + celuloze) un pēc starpības aprēķina hemicelulozes [102].

2.3.9. Plātņu presēšana

Plātnes presēja apsildāmā presē pie temperatūras 160 – 180°C. Presēšanas spiediens – 12.5 MPa. Izturēšanas laiks 1 min/mm. Atdzesēja līdz 40 – 50°C. Aptuveni 8 – 10 mm biezās plātnītes sazāgēja 2 daļās: fizikāli - mehānisko īpašību noteikšanai un karbonizācijai.

2.3.10. Granulēšana

MK granulēšanai izmantoja 2 veidu granulatorus: ekstrūderu un plakanās matricas.

- Ekstrūdera tipa aparātā presējamo izejmateriālu ar gliemeža transportieri izspiež cauri matricai ar filjērām (diametru 6 mm), izveidojot kompakts cilindriskas formas granulas. Formēšanas temperatūra granulatora galviņā 100 – 120°C.
- Laboratorijas mēroga Amandus KAHL plakanās matricas granulatorā izejmateriālu ar piespiedējveltni izspieda caur plakanu matricu ar filjērām (diametrs 6 mm). Izveidojas garas cilindriskas granulas, kuras nepieciešamā garumā sagrieza ar speciāla naža palīdzību uzreiz zem matricas. Formēšanas temperatūra uz granulatora matricas 100 – 120°C.

Pēc granulēšanas paraugu izsijā uz 3.15 mm sieta, lai atdalītu smalkumus.

2.3.11. Granulu noberzuma noteikšana

Iegūto granulu noberzuma vērtību nosaka pēc CEN TC 335 [104], kur iesver 500 g (ar precizitāti 0.1 mg) parauga, iepilda četrstūra prizmas (300 × 300 × 125 mm) formas tvertnē, kas rotē ap savu asi ar ātrumu 50 min⁻¹. Šādai rotācijai paraugu pakļauj 10 minūtes. Pēc tam paraugu izsijājot caur 3.15 mm sietu, nosaka smalkumu masas daļu procentos no kopējās masas - noberzuma vērtību.

2.3.12. Presētās un granulētās modificētās koksnes pāroģošana

Pāroģošānu veica 1.5 l laboratorijas retortē ar ārējo elektrisko apsildi. MK plātnītes vai granulas karbonizēja līdz nepieciešamai beigu temperatūrai (400 – 700°C) ar iepriekš izvēlētu temperatūras celšanas ātrumu (2°C/min). Karbonizācijas iekārta aprīkota ar automātisku apsildes regulēšanu. Pirolīzes gaistošos produktus izvada no retortes caur ūdens kondensatoru - dzesētāju, kur kondensējas karbonizācijas destilāts. Nekondensējamās gāzes izvada ventilācijas sistēmā.

2.3.13. Plātņu lieces pretestības noteikšana

MK plātnītes, kā karbonizētās, tā nekarbonizētās, testēja, izmantojot universālo pārbaudes iekārtu „Zwick/Roell Materials testing machine Z150”. Testēšanas ātrums bija 0.5 mm/min (nekarbonizētiem paraugiem) un 0.1 mm/min (karbonizētiem paraugiem). Attālums starp atbalstiem – 50 mm. Elastības moduli un lieces pretestības rādītājus iekārta aprēķina pēc speciālas programmas.

2.3.14. Granulu cietības noteikšana

Karbonizētu un nekarbonizētu MK granulu cietības rādītājus noteica, izmantojot pārbaudes mašīnu „Amandus Kahl Pellet hardness tester < 1000 N”. Testējamo paraugu novieto guļus uz horizontālas virsmas un perpendikulāri šai virsmai virza cilindrisku virzuli, kura galā ir sašaurinājums nošķelta konusa veidā. Virzulis spiež uz granulu ar noteiktu spēku līdz tā sagraūst. Granulas sagraūšanas spēku N vai aprēķināto cietību spēka kilogramos „kG” nolasa no iekārtas displeja.

2.3.15. Blīvuma noteikšana

Gan karbonizētu, gan nekarbonizētu MK plātnīšu un granulu blīvumus noteica pēc ASTM D 1895-96 [105] vismaz 10 iepriekš paralēliem kondicionētiem paraugiem, izmantojot digitālo bīdmēru “MIB messezeuge” ar precizitāti 0.01 mm un digitālos svarus “VIBRA AJ” ar precizitāti 0.01 g. Aprēķināja kā svara un tilpuma attiecību.

2.3.16. Gaistvielu, pelnu un negaistošā oglekļa noteikšana

Ogles raksturo ar gaistvielu, negaistošā oglekļa un pelnu saturu, kas kopā sastāda 100%. Lai noteiktu negaistošā oglekļa saturu, vispirms izejas materiālam noteica mitrumu.

Gaistvielas noteica pēc DIN 51720 [106] 900°C temperatūrā, paraugu porcelāna tīģelītī ar vāciņu karsējot mufeļkrāsnī 7 min.

Granulētas MK pelnu saturu pēc DIN 51719 nosaka mufeļkrāsnī 550±10°C temperatūrā, karbonizētiem paraugiem 710±15°C temperatūrā, karsējot paraugu tīģelītī līdz konstantam svaram [107].

2.3.17. Pārogļoto paraugu aktivācija

Paraugu aktivāciju veic laboratorijas stacionārā retortē, kas aprīkota ar tvaika ražošanas un pārkarsēšanas spirāli tā, lai pārkarsētais tvaiks ieplūstu retortē no apakšas, bet no augšas spirālē dozatorsūknis (skat. 2.3. att. -4) padod destilētu ūdeni. Bet retorti ar oglēm ievieto iepriekš līdz 850°C uzsildītā mufeļa kamerā (skat. 2.3. att. -2).



2.3. att. Aktivācijas procesa aparātūra: 1 – aktivācijas retorte; 2 – mufeļa kamera ar elektrisko apsildi; 3 – dzesētāji; 4 – pārkarsējamā ūdens dozatorsūknis; 5 – gāzu uztveršanas un mērīšanas balons; 6 – aktivācijā noreagējušā kondensējušā ūdens uztveršana.

Pārkarsētu tvaiku retortē ievada atkarībā no izvēlētās oglekļa – tvaika attiecības un nepieciešamā aktivācijas laika. Aktivācijas tvaiku – gāzu maisījums izplūst no retortes caur noteces dzesētāju (skat. 2.3. att. -3) uz gazometru un kondensāta uztvērēju (skat. 2.3. att. -5 un 6).

2.3.18. Tilpumsvara noteikšana

Tilpumsvaru noteica pēc ISO 8840:1987 [108]. Tas ir granulu aizņemtais tilpums, 500 g granulveida paraugu ieberot cilindrā ar zināmu tilpumu, nosverot un pēc svara un tilpuma attiecības nosakot tilpumsvara vērtību. Mēģinājumu atkārtoti 3 reizes.

2.3.19. Aktivēto ogļu noberzuma noteikšana

Noberzums GAO nosaka to noturību pret nodilumu pārkraušanas operācijās un iespējamo reģenerācijas ciklu skaitu. Noberzumu granulveida aktivētajām ogļēm noteica pēc slapjās metodes, ko iesaka Toles u.c. [109].

2.3.20. Sadegšanas siltuma noteikšana

Augstāko sadegšanas siltumu noteica pēc DIN 51900 [110], izmantojot "Parr Oxygen Bomb Calorimeter 1341", kurā analizējamo materiālu sadedzina skābekļa atmosfērā noslēgtā bumbā.

2.3.21. Sorbtometrija

Šķietamo virsmas laukumu, kas raksturo dotās vielas spēju adsorbēt pie noteiktiem apstākļiem kādu gāzi vai tvaikus, noteica ar sorbtometru "Kelvin 1040/1042". Pēc Barreta, Džoinera un Halendas (BJH) metodes [17] instrumentā iebūvētais dators aprēķina:

- a) šķietamo virsmas laukumu pēc BET, m^2/g ;
- b) šķietamo virsmas laukumu pēc Lengmīra, m^2/g ;
- c) kopējo poru tilpumu, mm^3/g ;
- d) mikroporu tilpumu, mm^3/g .

2.3.22. Aktivēto ogļu adsorbcijas spējas noteikšana

- Aktivitāte pēc metilēnzilā (MZ). Nosaka pēc GOCT 4453-74 standarta metodes [111]. Mēra absorbciju pie viļņu garuma 690 nm ar "Helios ε" Thermo Spectronic firmas spektrofotometru, kas ir vienstara jeb monohromatisks spektrofotometrs, kas mēra šķīdumos gaismas absorbciju. Absorbcijas lielums ir atkarīgs no vielas dabas un koncentrācijas šķīdumā [112]. To tad arī izmanto kā kvantitatīvu un kvalitatīvu optiskās analīzes metodi. Pēc graduēšanas grafika un izmantojot lineārās regresijas vienādojumu atrod neadsorbētā MZ daudzumu, mg.

- Aktivitāte pēc metilviolētā (MV). Nosaka pēc ГOCT 4453-74 standarta metodes [111]. Mēra absorbciju pie viļņu garuma 590 nm. Pēc graduēšanas grafika un izmantojot lineārās regresijas vienādojumu atrod neadsorbētā MV daudzumu, mg.
- Adsorbcija pēc joda (I₂). To nosaka pēc ISO 1304 standarta metodes [113].

2.3.23. Skenējošā elektronu mikroskopija

Strādājām ar firmas „Tescan TS 5634” skenējošo elektronu mikroskopu (SEM). Tas ir Elektronu Mikroskops, ar kuru var iegūt parauga virsmas augstas izšķirtspējas attēlus. SEM bildēm raksturīgs trīsdimensionāls attēls un tas ir noderīgs parauga virsmas makrostruktūras pētīšanai [114].

SEM priekšnoteikums ir, ka paraugam jāvada elektrība. Ogļu un AO paraugi piemēroti pētīšanai ar SEM bez priekšapstrādes, bet MK paraugi iepriekš jāapputina ar zelta putekļiem.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Izejvielas raksturojums

Svaigi cirsta BA koksnes šķelda raksturojas ar šādām īpašībām:

- Relatīvais mitrums ir 40 – 50%;
- Šķietamais blīvums 0.76 g/cm³;
- Tilpumsvars 350 g/l.

Ja hidrotermiskai apstrādei izmanto maltu BA koksni (≤ 2 mm), šķeldu iepriekš nepieciešams nožāvēt līdz relatīvajam mitrumam 12 – 15%. Tādām šķeldām blīvums un tilpumsvars ir attiecīgi 0.43 g/cm³ un 196 g/l. Ķīmiskais un elementsastāvs dots 3.1. tabulā. BA koksnei ir augsts hemiceluložu saturs - 26.9 % (skat. 3.1. tabulu), kas ir vēlams tālākām hidrotermiskās apstrādes un granulēšanas operācijām (skat. sadaļu 2.1.).

3.1. tabula

Izejas BA koksnes ķīmiskais un elementsastāvs

| Komponente / elements, % no a.s. koksnes masas | Vērtība |
|--|---------|
| Celulozes saturs | 42.3 |
| Lignīna saturs | 28.7 |
| Hemiceluložu saturs, tai skaitā: | 26.9 |
| karstā ūdenī šķīstošās vielas | 3.3 |
| Pelnu, saturs | 0.75 |
| Ogleklis | 49.94 |
| Slāpekļis | 0.46 |
| Ūdeņradis | 5.10 |
| Skābeklis | 43.74 |
| Sērs | 0.02 |

Pastāv nelielas atšķirības starp literatūrā uzrādītajiem [67] un eksperimentāli noteiktiem BA koksnes komponentu rādītājiem. Tas ir izskaidrojams ar atšķirīgiem augšanas apstākļiem. Eksperimentāli noteiktie rādītāji ir Latvijas klimatiskajos apstākļos auguša BA koksnes ķīmiskais sastāvs.

3.2. Hidrotermiskā apstrāde

3.2.1. Temperatūras izvēle

Priekšapstrādes eksperimentus veica 1 l **laboratorijas autoklāvā**, kas aprakstīts iepriekš (skat. sadaļu 2.3.2.). Ūdens – koksnes attiecība aptuveni 1 : 5. Lai noskaidrotu, vai šāda apstrāde dod efektīvu koksnes daļiņu sapsesēšanas efektu, hidrotermiskās apstrādes temperatūras intervāls izvēlēts no 120°C līdz 180°C.

Iegūto presmasu atdzesē, nofiltrē un izžāvē līdz relatīvā mitruma saturam 5 – 10%. Ar iegūto materiālu pēc presēšanas prognozēja sagaidāmās granulu mehāniskās īpašības. Plātnes sadala divās daļās lieces pretestības pārbaudēm, vienu daļu testē nekarbonizētu, bet otru pēc karbonizācijas (karbonizācijas temperatūra – 600°C, temperatūras celšanas ātrums – 2°C/min). Rezultāti apkopoti 3.2. tabulā. Hidrotermiskās apstrādes temperatūra iespaido lieces pretestības rādītājus: pie 180°C iegūtās presmasas plātnēm pirms karbonizācijas tā ir 29.1 MPa, bet pēc tam 7.3 MPa; pie 160°C attiecīgi 21.2 MPa un 3.3 MPa. Ja hidrotermiskās apstrādes temperatūra ir zemāka par 160°C, tad plātnes pēc karbonizācijas ir trauslas – 0.5 MPa. Šajā sakarībā paralēli novēro karstā ūdenī šķīstošo vielu satura samazināšanos presmasā, sākot no 160°C – attiecīgi: 23.9%; 15.7% un 4.7%. Karstā ūdenī šķīstošo komponentu sastāvā sākot no 160°C proporcionāli apstrādes temperatūrai samazinās cukuru saturs. Pie 180°C iegūto presmasu plātņu lieces pretestības rādītāji šai sakarībai neseko – karstā ūdenī šķīstošas vielas ir 9.9% un no tām cukuri ir tikai 5.1%, bet lieces pretestība turpina pieaugt.

3.2. tabula

Temperatūras un karstā ūdenī šķīstošo vielu daudzuma iespaids uz karbonizētu un nekarbonizētu MK plātnīšu lieces pretestību

| Temperatūra, °C | Lieces pretestība, MPa | | Karstā ūdenī šķīstošās vielas, % no a.s. MK masas | | |
|--------------------|-------------------------|-----------------------|--|---|------|
| | Pirms karbonizācijas | Pēc karbonizācijas | Cukuri | Oligomēri (šķīstošais lignīns u.c.) | Kopā |
| 120 | 7.6 | 0.1 | 2.4 | 2.3 | 4.7 |
| 140 | 18.1 | 0.5 | 4.1 | 11.6 | 15.7 |
| 160 | 21.2 | 3.3 | 8.8 | 15.1 | 23.9 |
| 180 | 29.1 | 7.3 | 5.1 | 4.8 | 9.9 |

Tas nozīmē, ka presētu materiālu stiprību nosaka ne tikai karstā ūdenī šķīstošo vielu un tajās esošo cukuru saturs, bet arī to savstarpējā attiecība saistvielā, kā arī pašas saistvielas attiecība pret absolūti sausu presmasu.

Ir skaidrs, ka hidrotermiskās apstrādes procesa temperatūra ietekmē saistvielas ķīmisko sastāvu un tās saturu MK. Temperatūrā 180°C MK satur optimālu saistvielu daudzumu – ap 10%, bet koksnes skaidas ir anizotrops materiāls, tādēļ pētīja arī skaidu frakcionālā sastāva un mitruma pirms modificēšanas ietekmi uz iegūto paraugu lieces pretestību.

3.2.2. Eksperimenta rezultātu ietekmējošo faktoru meklēšana

Tā kā no MK iegūto plātnišu īpašības atkarīgas no vairākiem faktoriem un to vērtībām, veicām rindu priekšmēģinājumu, lai noskaidrotu to orientējošo ietekmes lielumu. Datus paredzēts izmantot sastādot pilno faktoru eksperimenta plānu. Darbs veikts **laboratorijas autoklāvā, kas aprīkots ar periodisku tvaika padevi un nopūšanu** (sīkāk aprakstīts sadaļā 2.3.2). Pārbaudīta tvaika temperatūras un koksnes sākotnējā mitruma ietekme uz iegūtās presmasas iznākumu un īpašībām (skat. 3.3. tabulu).

3.3. tabula

Tvaika temperatūras un koksnes mitruma iespaids izvērtēšana, koksni modificējot ar tvaiku (daļiņu izmērs ≤ 2 mm; apstrādes laiks 120 min)

| Nr. p.k. | Modifikācijas apstākļi | | | MK | | Karstā ūdenī šķīstošās vielas, % ^{***} | | |
|----------|------------------------|-------|----------------------------|------------|------------------------|---|------------------------------------|------|
| | Koksnes mitrums, % | T, °C | Tvaiks kg/kg ^{**} | Mitrums, % | Izn., % ^{***} | Cukuri | Oligomēri, šķīstošais lignīns u.c. | Kopā |
| 1. | 11 | 150 | 0.8 | 48.1 | 92.7 | 6.4 | 5.1 | 11.4 |
| 2. | | 170 | 1.9 | 41.2 | 89.3 | 16.9 | 11.1 | 28.0 |
| 3. | | 175 | 2.1 | 52.5 | 92.2 | 10.0 | 3.8 | 16.9 |
| 4. | 50 | 150 | 2.8 | 71.3 | 79.7 | 4.7 | 3.0 | 7.7 |
| 5. | | 175 | 5.0 | 66.2 | 73.3 | 12.4 | 1.7 | 14.1 |
| 6. | | 175* | 4.0 | 63.0 | 81.8 | 13.0 | 3.0 | 16.0 |

* koksne pie 50% mitruma izturēta 18 stundas.

** Rēķināts uz a.s. MK masu.

***Iznākums rēķināts uz a.s. koksnes masu.

Gan koksnes mitrumam, gan tvaika temperatūrai ir būtisks iespaids uz MK iznākumu, bet jo sevišķi uz ūdenī šķīstošo vielu saturu. Tas pieaug, paaugstinot tvaika temperatūru.

Pilnā faktoru plānā ieslēdzamo faktoru robežu meklējuma eksperimentos gaistvielu un ūdenī šķīstošo vielu labvēlīgākas kombinācijas tendence vērojama, ja modificē sausu (11%) koksni. Šim variantam ir arī labāka tvaika patēriņa balance – ap 2.0 kg/kg MK.

No faktoru robežu meklējuma eksperimentu sērijas redzams, ka gan nekarbonizētu, gan karbonizētu MK plātnīšu lieces pretestības un elastības moduļu vērtības dažādu mitrumu koksnes skaidu paraugiem, kas hidrotermiski apstrādāti pie 170 – 175°C, atšķiras maz (karbonizētām 5.9 – 7.9 MPa robežās) (skat. 3.4. tabulu).

3.4. tabula

Tvaika temperatūras un koksnes mitruma iespaids uz MK plātņu un to karbonizātu fizikālajām īpašībām (presēšanas temperatūra 160 – 170°C; karbonizācijas temperatūra 600°C)

| Nr. p.k.* | Nekarbonizētas plātnes | | | | Karbonizētas plātnes | | | |
|-----------|---------------------------|-------------------|------------------------|------------------|---------------------------|-------------------|-----------------------|------------------|
| | Blīvums g/cm ³ | Lieces pret., MPa | Elastības modulis, MPa | Maks. deform., % | Blīvums g/cm ³ | Lieces pret., MPa | Elastības modulis MPa | Maks. deform., % |
| 1. | 1.058 | 6.3 | 825 | 0.8 | 0.546 | 1.4 | 109 | 1.2 |
| 2. | 1.273 | 33.2 | 2312 | 0.9 | 0.474 | 6.0 | ... | 0.3 |
| 3. | 1.284 | 10.1 | 2121 | 0.7 | 0.821 | 5.6 | 1116 | 0.5 |
| 4. | 0.940 | 5.6 | 631 | 1.4 | 0.509 | 1.3 | 86 | 1.2 |
| 5. | 1.192 | 45.7 | 4286 | 0.8 | 0.875 | 5.6 | 968 | 0.5 |
| 6. | 1.301 | 41.5 | ... | 0.8 | 0.816 | 7.9 | 1268 | 0.4 |

* modifikācijas apstākļus skatīt 3.3. tabulā.

Vēlreiz varam pārliecināties, ka hidrotermiskā apstrāde pie zemākas temperatūras par 170°C nedod mehāniski izturīgus presētus materiālus, neskatoties uz to, ka tajos ir pietiekoši augsts karstā ūdenī šķīstošo vielu saturs (skat. 3.3. un 3.4. tabulu). Pie 170 – 175°C iegūto plātņu blīvums ir augstāks kā plātnēm, kas pagatavotas no MK, kas apstrādāta pie 150°C. Paraugi, kas iegūti no pie 175°C apstrādātas koksnes, pēc pārogļošanas saglabā blīvumu (0.816 – 0.875 g/cm³) un mehānisko izturību (lieces pretestība 5.6 – 7.9 MPa) (skat. 3.4. tabulu).

Tāpat ūdenī šķīstošo vielu saturs MK presmasām, kas pagatavotas no dažāda mitruma materiāla (11% un 50%) pie 170 – 175°C, maz atšķiras (skat. 3.4. tabulu). Karstā ūdenī šķīstošās vielas, kuru sausne sastāv no monocukuriem, oligomēriem un ūdenī šķīstošā lignīna, blīvināšanas procesa laikā paaugstinātas temperatūras rezultātā kūst un veido t.s. imobilos šķidrums tiltus [63], kas atdziestot sacietē un nodrošina presēto materiālu stiprību kā pirms, tā arī pēc pārogļošanas. Promocijas darbā jāpēta, vai arī pēc aktivācijas ar pārkarsētu ūdens

tvaiku tie saglabājas un nedod iespēju GAO viegli dezintegrēties ārēja mehāniska spiediena vai berzes rezultātā.

3.2.3. Pilnais faktoreksperimentu plāns

Ņemot vērā priekšmēģinājumus (3.2.1. un 3.2.2. sadaļā) iegūtos rezultātus un arī tehnoloģiskās prakses apsvērumus, tuvākai faktoru iedarbības nozīmīguma izpētei darbs organizēts tā, lai, vadoties pēc pilnā faktoreksperimentu plāna [115], iegūtu precīzāku priekšstatu par hidrotermiskā procesa norisi. Izvēlējās sekojošus parametru nulles līmeņus un soļus, ar kuriem manipulēja, lai iegūtu optimālos hidrotermiskās apstrādes apstākļus:

- koksnes mitrums $X_1 = 40 \pm 10\%$ relat.;
- procesa ilgums $X_2 = 90 \pm 40$ min;
- koksnes daļiņu izmērs $X_3 = 1 \pm 0.75$ mm;

Hidrotermiskās apstrādes procesa temperatūra visos gadījumos ir 170 – 175°C. Eksperimentālo darbu veica **laboratorijas autoklāvā, kas aprīkots ar periodisku tvaika padevi un nopūšanu** (aprakstīta sadaļā 2.3.2.). Eksperimenti plānoti divās paralēlu eksperimentu sērijās un darba rezultāti apkopoti 3.5. tabulā.

3.5. tabula

Pilnais faktoreksperimentu plāns un iegūtie rezultāti

| Nr. p.k. | Parametru faktoru līmeņi | | | Paraugu lieces pretestība, MPa | | Karbonizētu paraugu spiedes pretestība, MPa, Y_3 | Ūdenī šķīstošo vielu saturs pēc modifikācijas, %* | MK iznākums, %** |
|----------|--------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------|--|---|------------------|
| | Mitrums, % X_1 | Apstrādes laiks, min X_2 | Daļiņu izmērs, mm X_3 | Nekarbonizēti, Y_1 | Karbonizēti, Y_2 | | | |
| 1 | 30 | 50 | 1.75 | 37.6 | 7.2 | 13.4 | 22.0 | 92.2 |
| 2 | 30 | 130 | 0.25 | 39.9 | 8.9 | 17.3 | 19.0 | 81.5 |
| 3 | 50 | 50 | 0.25 | 49.1 | 8.6 | 21.8 | 24.1 | 92.3 |
| 4 | 50 | 130 | 1.75 | 36.3 | 8.6 | 12.3 | 13.5 | 83.0 |
| 5 | 30 | 50 | 0.25 | 51.6 | 10.8 | 18.1 | 24.4 | 94.3 |
| 6 | 30 | 130 | 1.75 | 38.4 | 7.8 | 9.5 | 14.1 | 83.9 |
| 7 | 50 | 50 | 1.75 | 35.4 | 8.3 | 10.6 | 21.8 | 91.5 |
| 8 | 50 | 130 | 0.25 | 37.3 | 13.1 | 16.2 | 17.9 | 88.2 |
| 9 | 40 | 90 | 1.00 | 40.8 | 9.2 | 18.0 | 20.3 | 84.8 |

*Rēķināts uz a.s. MK masu.

**Rēķināts uz a.s. izejas BA koksnes masu.

Iegūtos rezultātus katrai atsauces vērtībai Y_i apraksta ar vienādojumu (3.1.)

$$Y_i = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 X_3, \text{ kur} \quad (3.1.)$$

b_0 – vidējais aritmētiskais, kas aprēķināts no atsaucēs vērtībām Y_i ;

b_i – koeficients, kas iegūts, summējot atsaucēs vērtības (Y_i), ievērojot zīmes, kas atbilst attiecīgajam faktoru līmenim (–1 vai +1).

Koeficienta vērtība atbilst dotā faktora nozīmīgumam no nulles līmeņa uz augšējo vai apakšējo līmeni. 3.5. tabulā redzams, ka īsākais modifikācijas laiks (50 min) nodrošina pietiekoši augstu ūdenī šķīstošo vielu iznākumu (sausne: 21.8-24.1% no abs. sausas modificētas koksnes) neatkarīgi no koksnes mitruma un daļiņu lieluma. Īsāks apstrādes laiks ir izdevīgs arī no siltumtehniskā viedokļa.

Izmantojot kā atsaucēs funkcijas nekarbonizētu un karbonizētu MK plātņu lieces pretestību un karbonizētu plātņu spiedes pretestību, pēc vienādojuma (3.1.) aprēķināti procesu matemātiskie modeļi, kas raksturo faktoru ietekmi uz plātņu īpašībām.

Nekarbonizētas MK plātnes (atsaucēs funkcija lieces pretestība):

$$Y_1 = 40.7 - 1.2X_1 - 2.7X_2 - 3.8X_3; \quad (3.2.)$$

Karbonizētas MK plātnes (atsaucēs funkcija lieces pretestība):

$$Y_2 = 9.2 + 0.5X_1 + 0.5X_2 - 1.2X_3; \quad (3.3.)$$

Karbonizētu MK plastiķu spiedes pretestības sakarību ar izejmateriāla īpašībām un hidrotermiskās apstrādes laiku raksturo vienādojums (3.4):

$$Y_3 = 14.9 + 0.3X_1 - 1.1X_2 - 3.4X_3 \quad (3.4.)$$

Koeficienti pie neatkarīgajiem mainīgajiem norāda, ka vienīgais faktors, kas uzrāda nelielu pozitīvu ietekmi uz spiedes pretestību, ir koksnes skaidu sākuma mitrums. Koeficients pie X_3 (daļiņu izmērs) liecina, ka mazāka izmēra daļiņas veido karbonizētus plastiķus ar augstāku spiedes pretestību.

Vienādojumā (3.2.) redzams, nekarbonizētām MK plātnēm lielākas lieces pretestības sasniegšanai faktoriem jābūt zem nulles līmeņa, jo visi koeficienti ir negatīvi. Vislielāko ietekmi uz nekarbonizētās MK plastiķu lieces pretestību atstāj koksnes daļiņu izmēri X_3 (koeficients -3.8) un hidrotermiskās apstrādes laiks X_2 (koeficients -2.7). Koksnes skaidu sākuma mitrumam ir mazāka nozīme, kas no praktiskā viedokļa ir pat izdevīgi, jo var izmantot svaigi cirstu koksni.

Karbonizētu MK plātņu gadījumā (skat. vienādojumu (3.3.)) nebūtiska ir ņemtās koksnes mitruma un koksnes hidrotermiskās apstrādes ilguma palielināšana, tomēr arī pārņemtu paraugu gadījumā, jo mazāki būs daļiņu izmēri X_3 (koeficients -1.2), jo materiāls būs mehāniski izturīgāks.

Jāatzīmē, ka abos gadījumos (nekarbonizētas un karbonizētas plātnes) b_0 vērtības ir tuvas nulles eksperimenta plātņu lieces pretestības līmenim – attiecīgi 40.8 un 9.2 MPa. Tas norāda, ka aprēķinātie lielumi ir tuvi eksperimentāli iegūtajiem rezultātiem.

No iepriekš rakstītā secināms, ka mehāniski stiprākas nekarbonizētas MK plātnes var iegūt, ja hidrotermiskās apstrādes laiks ir 50 min un ja izmanto smalkdispersu (≤ 0.25 mm) koksnī. Pēdējais faktors dod stiprākas plātnes kā pirms tā pēc karbonizācijas. Iegūtos rezultātus ņēma vērā tālākos pētījumos, kaut gan pirms tam ir jāizvērtē malšanas lietderība uz iegūto MK plātņu mehānisko izturību. Mitruma saturam pirms hidrotermiskās apstrādes tomēr nav tik liels iespaids uz nekarbonizētu un karbonizētu presētu materiālu mehāniskajām īpašībām. Galvenais uzdevums ir pierādīt, ka ir iespējams iegūt blīvus presētus materiālus, kas pēc karbonizācijas saglabā savu mehānisko stiprību un ir lieliska izejviela tālākai GAO ieguvei.

3.2.4. Priekšapstrāde tvaiku caurplūdes reaktorā

Iepriekšējā sadaļā iegūtos procesa matemātiskos modeļus izmantoja par pamatu tehnoloģijas tālākai atstrādāšanai **tvaika caurplūdes reaktorā** (sīkāk aprakstīts sadaļā 2.3.2), apstrādājot skaidas (fr. ≤ 2 mm) ar relatīvo mitrumu 30 – 40% pie temperatūras 166 – 172°C (diemžēl augstāku temperatūru nevarēja uzturēt). Kā galvenie lielumi procesa vērtējumā izvēlēti: minimāls reakcijas laiks, minimāls tvaika patēriņš, MK ūdenī šķīstošo vielu saturs, iegūto MK plastiķu blīvums un mehāniskā īpašības.

3.6. tabula

Hidrotermiskās apstrādes procesa modelēšana un tehnoloģiskie parametri priekšhidrolīzes pilotiekārtā

| Nr. p.k. | Tvaiks | | Laiks, min. | MK | | |
|----------|---------------------|-----------------|-------------|------------|--------------|------------------------------------|
| | Piesātinājums | Temperatūra, °C | | Mitrums, % | Iznākums, %* | Karstā ūdenī šķīstošās vielas, %** |
| 1. | Pārkarsēts, 10°C | 170 | 90 | 32.9 | 70.7 | 8.8 |
| 2. | Pārkarsēts, 3 – 5°C | 166-172 | 60 | 58.4 | 87.6 | 18.5 |
| 3. | Pārkarsēts, 3 – 5°C | 170-172 | 30 | 48.6 | 92.4 | 18.0 |

*Rēķināts uz absolūti sausu izejas BA koksnies masu.

**Rēķināts uz absolūti sausu MK masu.

Veicot hidrotermisko apstrādi caurplūdes reaktorā, iespējams ievērojami saīsināt procesa laiku līdz pat 30 minūtēm. To panāk, uzturot atbilstošu temperatūru, būtiski neizmainot koksnes mitrumu reakcijas laikā (skat. 3.6. tab. 2. un 3. mēģinājums).

Salīdzinot ar laboratorijas autoklāvos veiktajiem eksperimentiem, kur hidrotermiskai apstrādei izmantots piesātināts tvaiks, caurplūdes pilotiekārtā tvaika patēriņš samazinās līdz pat 6 reizēm (skat. 3.7. tabulu). Lai samazinātu attīrāmo notekūdeņu daudzumu, caurplūdes reaktorā nepieciešams uzturēt minimālu tvaika pārkarsējumu pie atbilstošā spiediena. Līdz ar samazinātu tvaika patēriņu (skat. 3.7. tabulā - 4. mēģinājumā) samazinās arī piesārņoto notekūdeņu daudzums.

3.7. tabula

Plātņu blīvums un piesārņojošās vielas atkarībā no tvaika piesātinājuma.

| Nr. p.k. | Tvaiks | | Tvaika patēriņš procesā, kg/kg * | Blakusprodukti | | Plātnes blīvums (170°C, 12,5 MPa), g/cm ³ |
|----------|---------------------|-----------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|--|
| | Piesātinājums | Temperatūra, °C | | Etiķskābe | Furfuols | |
| | | | | Konc. kondensātā, % | Konc. kondensātā, % | |
| 1 | Piesātināts | 170 | 6.6 | 0.6 | 0.6 | 1.376 |
| 2 | Pārkarsēts, 10°C | 170 | 2.9 | 1.6 | 0.7 | 1.170 |
| 3 | Pārkarsēts, 3 – 5°C | 166-172 | 2.0 | 0.2 | 0.2 | 1.332 |
| 4 | Pārkarsēts, 3 – 5°C | 170-172 | 1.0 | 0.3 | 0.3 | 1.306 |

*Rēķināts uz absolūti sausu MK masu.

Samazinot tvaiku caurplūdi, samazinās arī izdalītā furfurola un etiķskābes koncentrācija (0.2%) notekūdeņos (skat. 3.7. tabulu). MK iznākums ir pietiekami augsts (87 – 92%). Nepieciešamais iekšējās saistvielas (karstā ūdenī šķīstošo vielu saturs līdz 18.5%) daudzums ir pietiekams (skat. 3.6. tabulu) un iegūto plātņu blīvums pārsniedz 1.3 g/cm³. Tvaika caurplūdes pilotiekārtā var būtiski saīsināt hidrotermiskās apstrādes procesa laiku, kas ļauj prognozēt nepārtrauktas darbības caurplūdes aparātu izmantošanu koksnes modificēšanai ar mērķi to tālāk granulēt.

3.2.5. Priekšapstrāde pilotiekārtā - autoklāvā

LV Koksnes ķīmijas institūtā koksnes aizsardzības laboratorijā ir pieejams autoklāvs, kas paredzēts koksnes gabalmateriālu hidrotermiskai apstrādei, lai tiem uzlabotu ūdens noturību un padarītu to nepieejamāku koksnes parazītiem un sēnēm [76]. Šo iekārtu izmēģinājam arī BA koksnes modificēšanai, tehnoloģijas tālākai atstrādāšanai par pamatu

izmantojot procesa matemātiskos modeļus, kas iegūti, strādājot ar laboratorijas hidrotermiskās apstrādes iekārtu. Metode ir vienkārša. Dažādas frakcijas izejmateriālu (no šķeldas līdz frakcijai ≤ 0.63 mm) vienlaicīgi apstrādā **pilotiekārtā – autoklāvā**, ievadot noteiktu daudzumu ūdens (1 : 2) tvaika vides nodrošināšanai. Ņemot vērā iepriekšējo eksperimentu rezultātus, hidrotermiskās apstrādes temperatūru izvēlējās 180°C. Temperatūru reaktorā cēla sekojošā režīmā:

- a) no 25°C līdz 100°C ceļ temperatūru 4 stundas;
- b) no 100°C līdz 180°C – 4 stundas;
- c) spiedienu iztur pie 180°C 1 – 6 stundas;
- d) spiediena noņemšana 2 - 3 stundas.

Turpinot pētījumus par frakcionālā sastāva ietekmi uz iegūto presēto materiālu mehāniskajām īpašībām un tuvinot izejmateriāla frakcijas tām, kādas izmanto reālai pārstrādei, pilotiekārtā eksperimentus veica ar BA koksni, kas sadalīta pa 4 frakcijām:

- 1) Šķelda (dažas dienas pēc ciršanas) ar frakcionālo sastāvu no 20 – 90 mm;
- 2) Malta, sijāta koksne $0.63 < fr. \leq 2.00$ mm;
- 3) Koksnes skaidu atsijas ≤ 0.63 mm;
- 4) Koksne malta caur 2 mm sietu, nesijāta ($fr \leq 2$ mm).

Šķeldu pēc hidrotermiskās apstrādes mala caur 2 mm sietu tālākiem eksperimentiem. Priekšapstrāde pilotiekārtā - autoklāvā ļauj iegūto MK vai nu malt (šķeldu) vai granulēt, neveicot žāvēšanas operāciju. Procesā pēdējais posms – spiediena noņemšana (2 – 3 stundas) – nodrošina to, ka iegūtā MK ir ar relatīvo mitrumu 4 – 6%. Enerģijas ietaupījumu nodrošina tas, ka MK malšanai patērē 3 reizes mazāku enerģijas daudzumu kā svaigi cirstas koksnes malšanai [79]. Pirmais, ar ko raksturot iegūto MK, ir iznākums un karstā ūdenī šķīstošās vielas (skat. 3.8. tabulu). Redzams, ka MK iznākums ir tādās pašās robežās kā iepriekšējos eksperimentos (84 – 91%). Loģiski, ka nedaudz lielāks iznākums ir MK, kas apstrādāta zem spiediena 1 stundu. Karstā ūdenī šķīstošo vielu saturs augstāks (līdz pat 10.3%) ir MK paraugiem, kas iegūti, hidrotermiski apstrādājot BA koksnes šķeldu un to maļot tikai pēc modificēšanas, it sevišķi, ja tā pie 180°C autoklāvā izturēta 2 stundas. Ņemot vērā iepriekš iegūtos rezultātus, šāds karstā ūdenī šķīstošo vielu saturs ir pietiekams, lai iegūtu kvalitatīvus presētus materiālus.

MK iznākums un ekstraktvielu saturs (180°C, 9 MPa)

| Apz. | Izturēšanas laiks pie 180°C, h | Frakcionālais sastāvs, mm | Iznākums, %** | Karstā ūdenī šķīstošas vielas, % no a.s. MK |
|----------------|--------------------------------|---------------------------|---------------|---|
| 1 ₁ | 1 | Šķelda* | 90.9 | 7.6 |
| 1 ₂ | | fr. ≤ 0.63 | 89.3 | 4.8 |
| 1 ₃ | | 0.62 < fr. ≤ 2.00 | 85.3 | 4.5 |
| 1 ₄ | | fr. ≤ 2.00 | 85.2 | 6.6 |
| 2 ₁ | 2 | Šķelda* | 84.6 | 10.3 |
| 2 ₂ | | fr. ≤ 0.63 | 84.2 | 5.7 |
| 2 ₃ | | 0.62 < fr. ≤ 2.00 | 87.1 | 7.0 |
| 2 ₄ | | fr. ≤ 2.00 | 84.6 | 6.3 |

* Šķeldas paraugi pēc modifikācijas, malti caur 2 mm sietu.

** Rēķināts uz a.s. izejas BA koksnes masu.

3.2.6. Izmantoto hidrotermiskās apstrādes metožu salīdzinājums

Izstrādājot tehnoloģiju par optimāla risinājuma parametriem izvēlēts minimāls enerģijas patēriņš, minimāls izmešu daudzums un to piesārņojuma pakāpe. Šī iemesla dēļ jau sākumā atteicāmies no hidrolīzes katalizatoru izmantošanas, jo tie piesārņo AO. Šajā nodaļā apskatīti iepriekšējās sadaļās izmēģinātie 4 hidrotermiskās apstrādes varianti:

- 1) laboratorijas autoklāvā;
- 2) laboratorijas autoklāvā ar periodisku piesātināta tvaika padevi un nopūšanu;
- 3) tvaiku caurplūdes pilotreaktorā;
- 4) pilotiekārtā - autoklāvā.

Rezultāti apkopoti 3.9. tabulā. Pēc ar ūdeni piesātinātas koksnes karsēšanas laboratorijas autoklāvā iegūtā MK pēc tam jāžāvē. Lai iegūtu 1 kg absolūti sausas MK, jāiztvaicē 5.0 – 5.6 kg ūdens. Atmosfērā līdz ar ūdens tvaiku žāvējot nonāk arī 7 – 31 g furfurola un 3.2 – 12.6 g etiķskābes (aprēķināti no 3.9. tabulas datiem). Secinājām, ka šī metode ir vienkārša, MK kvalitāte laba, bet enerģijas patēriņš un izmešu piesārņojums, īpaši ar furfurolu, ir nepieņemami augsts.

Laboratorijas autoklāvā, kas aprīkots ar periodisku tvaika padevi un nopūšanu tvaika patēriņš un nopūšanas kondensāts veido 2.3 – 4.3 kg/kg a.s. MK (skat. 3.9. tabulu). Lai iegūtu 1 kg sausas MK, žāvējot jāiztvaicē 1.0 – 1.8 kg ūdens, kurā etiķskābes koncentrācija ir 0.3 –

2.3%, bet furfurola koncentrācija no 0.3% līdz 3.0%, rēķinot uz kopīgo tvaiku masu. Nopūšanas tvaiku kondensātā šo piemaisījumu koncentrācija ir zemāka, attiecīgi 0.2 – 1.2% un 0.2 – 1.1%, rēķinot uz kondensāta masu. Redzams, ka šis paņēmieni dod iespēju samazināt gan enerģijas patēriņu tvaika ražošanai, gan attīrāmo izmešu daudzumu.

3.9. tabula

MK iznākuma un radušos notekūdeņu daudzuma atkarība no koksnes hidrotermiskās apstrādes veida

| Hidrotermiskās apstrādes veids | MK iznākums, % * | Attīrāmā ūdens daudzums, kg/kg ** | Etiķskābes koncentrācija, % | | Furfurola koncentrācija, % | |
|---|------------------|-----------------------------------|-----------------------------|------------------|----------------------------|------------------|
| | | | Nopūšanas kondensāts | Žāvēšanas tvaiki | Nopūšanas kondensāts | Žāvēšanas tvaiki |
| Laboratorijas autoklāvs | 73–93 | 5.0–5.6 | - | 0.1-0.2 | - | 0.1-0.6 |
| Laboratorijas autoklāvs ar periodisku tvaika padevi un nopūšanu | 82–94 | 2.3–4.3 | 0.2-1.2 | 0.3-2.3 | 0.2-1.1 | 0.3-3.0 |
| Tvaika caurplūdes pilotiekārta | 87–92 | 1.8–2.4 | 0.2-1.6 | | 0.2-0.7 | |
| Pilotiekārta-autoklāvs | 85–91 | 0.5-0.6 | 3.9-6.0 | | 0.2 | |

* Rēķināts uz a.s. izejas BA koksnes masu.

** Rēķināts uz a.s. iegūtās MK masu.

Zināms izmešu masas un energoresursu samazinājums panākts, izdarot hidrotermisko apstrādi caurplūdes reaktorā, kā rezultātā tika ievērojami saīsināts procesa laiks no 2 līdz 1 stundai. To panāk, uzturot atbilstošu temperatūru, būtiski neizmainot koksnes mitrumu hidrotermiskās apstrādes laikā. Tādēļ procesā nepieciešams uzturēt minimālu tvaika pārkarsējumu pie atbilstošā spiediena. Līdz ar to samazinās tvaika patēriņš un piesārņoto kondensējamo ūdeņu daudzums līdz 1.8 – 2.4 kg/kg (skat. 3.9. tabulu). Lai gan, samazinot tvaiku caurplūdi, nedaudz samazinās arī izdalītā furfurola un etiķskābes daudzums, attiecīgi 0.5 – 1.5% un 0.3 – 0.7%, tomēr to koncentrācijas ir vērā ņemamas. MK iznākums ir pietiekami augsts (87-92% no a.s. koksnes) ar nepieciešamo iekšējās saistvielas – ūdenī šķīstošo vielu daudzumu (15 – 18%) tajā. Pilotiekārtā noskaidrota iespēja būtiski saīsināt procesa laiku, kas ļauj hidrotermiskai apstrādei izmantot nepārtrauktas darbības tvaika caurplūdes aparātus.

Vienīgais trūkums caurplūdes reaktora izmantošanai ir tāds, ka pēc modificēšanas iegūtās MK masa ir ar augstu mitruma saturu 30 – 60% (skat. 3.6. tabulu). MK ir jāžāvē, lai

tālāk varētu realizēt gan malšanas (ja modificē šķeldu), gan granulēšanas procesu, kur nepieciešamais mitruma saturs materiālam ir 8 – 15%. Lai risinātu šo problēmu, BA koksnes modificēšanai var izmantot LV Koksnes ķīmijas institūtā pieejamo pilotiekārtu - autoklāvu, kas paredzēts koksnes termiskai apstrādei zem spiediena. Modificējot koksni šādā periodiskas darbības autoklāvā piesātināta tvaika atmosfērā pie 180°C, samazinās gan notekūdeņu daudzums līdz 0.5 – 0.6 kg/kg, gan arī tajos esošā galvenā vides piesārņotāja - furfurola - koncentrāciju līdz 0.2% (skat. 3.9. tabulu). Etiķskābes koncentrācija palielinājusies līdz ar kondensūdeņu daudzuma samazināšanos, bet tā nerada sarežģījumus ūdens attīrīšanas iekārtās [116]. MK iznākums ir tāds pats kā iepriekšējos variantos 85 – 91% no a.s. koksnes un tā ļoti labi granulējas. Tādēļ tālākiem pētījumiem izmantoja MK, kas iegūta pilotiekārtā – autoklāvā.

3.3. Hidrotermiski apstrādātas koksnes granulēšana

Granulēšanas process pirms karbonizācijas ir noteicošais, lai iegūtu kvalitatīvas AO. Ja izdodas iegūt blīvas un mehāniski stipras granulas, tad pēc tam ir lielāka iespēja saglabāt mehānisko stiprību arī pēc termiskās apstrādes. Kā jau iepriekš izklāstīts (3.2. sadaļa), tad presētu materiālu mehāniskās īpašības lielā mērā ir atkarīgas no karstā ūdenī šķīstošo vielu daudzuma (15 – 18 % tvaika caurplūdes reaktorā un 8 – 10 % autoklāvā no a.s. MK). Tajās esošie mazmolekulārie savienojumi spiediena un temperatūras ietekmē (presējot vai granulējot) ķīmiski pārveidojas un kļūst termoreaktīvi, šķērssaistoties polimēram līdzīgā vielā, kas darbojas gan kā saistviela, gan kā pildviela. Tādā veidā no ar tvaiku apstrādātas BA koksnes var iegūt blīvu kompozītmateriālu, kas nesatur kaitīgus piemaisījumus. Ievadā minēts, ka mūsdienās procesus, kur ar spiediena palīdzību blīvina dažādus izejmateriālus, klasificē 3 veidos [63]:

- 1) Granulēšana ekstrūderā;
- 2) Granulēšana plakanās matricas granulatorā;
- 3) Briketēšana.

Promocijas darbā apskatīti un salīdzināti pirmie 2 augstākminētie granulēšanas varianti - ekstrūders un plakanās matricas granulators. Abiem granulēšanas variantiem sagatavoja vienādu izejmateriālu (fr. ≤ 2 mm, ar mitrumu 8 – 10%, hidrotermiski apstrādāti 2 h pie 180°C). Labākus rezultātus uzrāda MK granulas, kas iegūtas plakanās matricas granulatorā, kur granulēšanas iznākums ir augstāks (88 – 94 %) nekā ekstrūderā iegūtajām granulām (66 – 88%) (skat. 3.10. tabulu).

MK granulēšanas paņēmienu ietekme uz granulu īpašībām

| Granulatora tips | Granulu iznākums, % a.s.m. | Granulu raksturojums | | |
|-------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|------------------|
| | | Blīvums, g/cm ³ | Tilpumsvars, g/l | Kahl Cietība, kG |
| Plakanās matricas | 88 – 94 | 1.362 ± 0.10 | 730 – 760 | 58 ± 8 |
| Ekstrūders | 66 – 88 | 0.886 ± 0.10 | 463 – 524 | 31 ± 8 |

Plakanās matricas granulatorā iegūtās granulas ir ar augstāku blīvumu – 1.362 g/cm³, kas par 36% ir lielāks nekā ekstrūderā iegūtām granulām. Tāda pati tendence ir iegūto granulu tilpumsvaram, attiecīgi, 730 – 760 g/l un 463 – 524 g/l. Tāpat 3.10. tabulā redzams, ka plakanās matricas granulatorā iegūtām granulām ir gandrīz uz pusi lielāka cietība nekā ekstrūderā iegūtajām granulām. Tā noteikta izmantojot firmas KAHL granulu cietības pārbaudes iekārtu (sīkāk aprakstīta sadaļā 2.3.14.).

Ņemot vērā augstākminētos eksperimentu rezultātus, tālākiem hidrotermiski apstrādātas koksnes granulēšanas pētījumiem izmantoja plakanās matricas granulatoru.

3.4. Modificētas koksnes granulu karbonizācija

Karbonizācija (pārogļošana) ir priekšapstrāde fizikālai aktivācijai ar pārkarsētu ūdens tvaiku. Literatūras avotos ļoti daudz pētītas dažādas koksnes izejvielas un to atsevišķu komponentu pirolīze un termiskā stabilitāte [88-96, 117-126]. Hidrotermiski apstrādāta un granulēta koksne ar šādām metodēm vēl nav pētīta, tādēļ ļoti interesanti bija salīdzināt iegūtos rezultātus, izmantojot tādas analīzes metodes kā termogravimetriskā analīze (TGA) un termogravimetrija/masspektrometrija (TG/MS). Abas pētīšanas metodes ļauj prognozēt potenciālās izejvielas izturēšanos augstas temperatūras ietekmē.

3.4.1. Modificētas koksnes granulu termiskā stabilitāte

Lai novērtētu izejvielas ķīmiskā sastāva termisko stabilitāti, tad pētāmajiem paraugiem noteica celulozes, lignīna un hemiceluložu saturu. Koksnes termiskās destrukcijas stabilitāte lielā mērā ir atkarīga no individuālo komponentu termiskās stabilitātes, tādēļ arī pie dažādiem hidrotermiskās apstrādes apstākļiem iegūtai un izejas BA koksnei šī stabilitāte ir atšķirīga (skat. 3.11. tabulu). Hidrotermiski apstrādātai koksnei celulozes un lignīna saturs ir augstāks kā izejas BA koksnei. Tas izskaidrojams ar to, ka ir samazinājies hemiceluložu saturs. Līdz ar

lignīna un celulozes satura palielināšanos, palielinās arī elementārā oglekļa saturs no 49.9% BA koksnei līdz 57.3% hidrotermiski apstrādātai BA koksnei, kas izturēta pie 180°C 6 stundas (MK 6), bet vienlaicīgi samazinās skābekļa saturs. Hemicelulozes hidrotermiskās apstrādes rezultātā ir sadalījušās par zemākiem ogļūdeņražiem, kas granulēšanas procesā stājas reakcijā ar celulozi un lignīnu, izveidojot t.s. mobilos tiltus, kuri pēc granulā atdzišanas sacietē un veido blīvu struktūru. Šī blīvā struktūra nodrošina MK granulā termisko stabilitāti un mehānisko izturību.

3.11. tabula

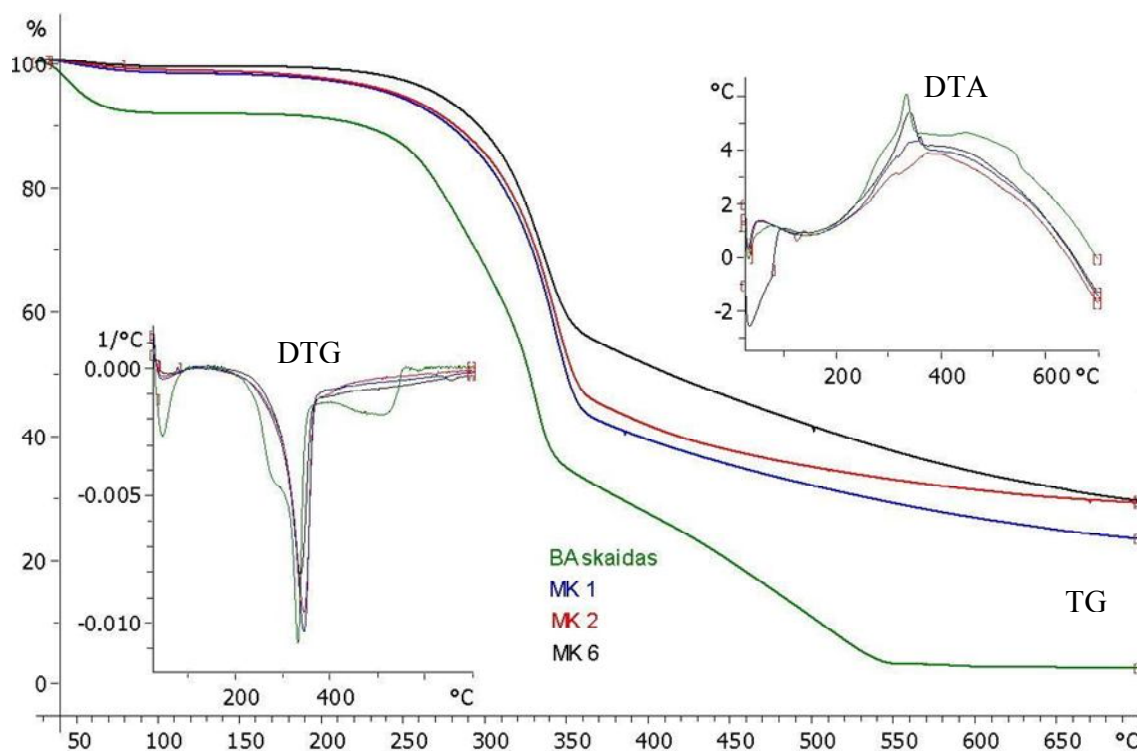
Izejas un hidrotermiski apstrādātas baltalkšņa koksnes ķīmiskais un elementsastāvs

| Komponentes / elementa saturs, % no a.s. masas | BA | MK1* | MK2* | MK6* |
|---|------|------|------|------|
| Celuloze | 42.3 | 50.1 | 51.9 | 54.6 |
| Lignīns | 28.7 | 44.7 | 47.2 | 53.5 |
| Hemicelulozes, tai skaitā: | 26.9 | 10.5 | 8.2 | 6.3 |
| karstā ūdenī šķīstošās vielas | 3.3 | 7.1 | 6.0 | 4.6 |
| Pelnu, saturs | 0.8 | 1.0 | 0.8 | 1.0 |
| Ogleklis | 49.9 | 53.5 | 54.7 | 57.3 |
| Slāpekļis | 0.5 | 0.4 | 0.3 | 0.3 |
| Ūdeņradis | 5.1 | 5.0 | 6.4 | 5.4 |
| Skābekļis | 43.7 | 40.1 | 37.8 | 36.0 |
| Sērs | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.04 |

* MK – modificēta koksne (hidrotermiski apstrādāta 1, 2 un 6 stundas)

3.11. tabulā var novērot, ka jo ilgāka ir BA koksnes hidrotermiskā apstrāde, jo lielāka ir paraugu galveno komponentu summa. Ja BA koksnei tā ir ap 100%, tad MK 1 jau 106.3%, MK 2 – 108.1% un MK 6 – pat 115.4%. Šis fenomens ir izskaidrojams ar faktu, ka pēc delignifikācijas pēc Vaiza metodes (nodaļa 2.3.8.) palikusī holoceluloze (hemiceluloze + celuloze) satur samērā daudz melnus vai tumši brūnus piejaukumus, un jo ilgāka bijusi hidrotermiskā apstrāde, jo šo piejaukumu ir vairāk. Piejaukumi novēroti arī pēc delignifikācijas ar Kiršnera metodi, kas nozīmē, ka iespējamais celulozes saturs ir nedaudz mazāks nekā patiesībā. Piejaukumi varētu būt veidojušies piedegšanas rezultātā hidrotermiskās apstrādes laikā. Šie piejaukumi varētu arī būt t.s. „pseudolignīns”, kas veidojas, lignocelulozes paraugu apstrādājot pie paaugstinātas temperatūras tvaika un spiediena

ietekmē, ūdenī šķīstošajai lignīna frakcijai kondensējoties un savstarpēji reaģējot ar hemicelulozes sadalīšanās produktiem [117].



3.1. att. Dažādu paraugu (BA; MK – modificēta baltalkšņa koksne 1, 2 un 6 h izturēta pie 180°C) termiskās analīzes līknes.

3.1. att. redzams, ka termiskās destrukcijas līknes raksturs (DTG) neapstrādātai BA koksnei ir tāds pats, kā citiem LC materiāliem [118,119]. Termiski sadalot BA koksni, novērotas 2 pirolīzes zonas. Pirmajā lielākoties notiek ūdens un gaistošo vielu izdalīšanās, līdz ar to arī novērojami lieli masas zudumi līdz pat 370°C (aktīvās pirolīzes zona). Pēc tam termiskās destrukcijas līknes raksturs izmainās, parādoties sekundāro reakciju zonai. Šajā zonā notiek galvenokārt lignīna termiskā sadalīšanās, kas beidzas pie 750°C (pasīvās pirolīzes zona). Parasti LC materiāliem aktīvās pirolīzes zonā izveidojas divi termiskās sadalīšanās maksimumi, kas raksturo divus sadalīšanās procesus, attiecīgi hemiceluložu un celulozes [120]. Salīdzinot DTG līknes hidrotermiski apstrādātas un izejas BA koksnes paraugiem (skat. 3.1. att.), redzams, ka MK paraugi savstarpēji daudz neatšķiras, bet BA koksne uzrāda pavisam savādāku līknes raksturu. Papildus maksimums (plecs) norāda uz nesadalījušos hemiceluložu klātbūtni BA koksnes paraugā. Hemicelulozes termiski sadalās pie zemākām

temperatūrām (termiskās sadalīšanās temperatūra $T_1=280^\circ\text{C}$ (skat. 3.12. tabulu) nekā celuloze un lignīns. MK gadījumā pēc hidrotermiskās priekšapstrādes hemicelulozes jau ir termiski sadalījušās, veidojot saistvielu granulēšanas procesam. Šī ūdenī šķīstošā daļa veido blīvu kompozītmateriālu kopā ar MK matricu, ko veido celuloze un lignīns. Rezultātā izveidojas spēcīgākas ķīmiskās saites (vairāk C-C saites uz kopējo saišu fona), par ko liecina fakts, ka MK paraugiem ir tikai viens maksimums DTG līknē, kā arī aktivācijas enerģija, kas nepieciešama šo saišu sagraušanai, palielinās 10 un vairāk reizes (skat. 3.12. tabulu). Karbonizācijas laikā notiek tālākas reakcijas un izveidojušies savienojumi un tilti veido stabilas oglekļa struktūras. Līdzīgs DTG līknes raksturs ir augļu kauliņu gadījumā [121], kuriem jau dabiski izveidojusies stabila struktūra.

3.12. tabula

Izejas un hidrotermiski apstrādātas baltalkšņa koksnes termiskās sadalīšanās temperatūras, aktivācijas enerģija un cietais atlikums

| Paraugs* | Aktivācijas enerģija, kJ/mol | T_0 , °C | T_1 , °C | T_2 , °C | Cietais atlikums, %** | | |
|----------|------------------------------|------------|------------|------------|-----------------------|-------|-------|
| | | | | | 400°C | 500°C | 600°C |
| BA | 6.37 ± 1.42 | 214 | 280 | 336 | 28 | 12 | 3 |
| MK 1 | 63.42 ± 0.84 | 214 | - | 348 | 40 | 31 | 28 |
| MK 2 | 72.79 ± 1.00 | 228 | - | 347 | 42 | 35 | 31 |
| MK 6 | 84.84 ± 1.08 | 211 | - | 341 | 52 | 41 | 34 |

*Atšifrējumu skatīt 3.11. tabulā.

** Rēķināts uz a.s. izejas BA koksnes masu.

Izejvielas termiskās destrukcijas sākuma temperatūra T_0 vislielāko vērtību (228°C) novēro paraugam MK 2. Pārējie paraugi sāk sadalīties pie zemākām temperatūrām. Tas nozīmē, ka 2 stundas pie 180°C apstrādātai un granulētai koksnei veidojas termiski visstabilākā struktūra. Arī termiskās sadalīšanās temperatūras maksimums, ko raksturo temperatūra T_2 , nedaudz lielāks ir MK paraugiem ($341 - 348^\circ\text{C}$), ja salīdzina ar izejas BA koksni (336°C) (skat. 3.12. tabulu). Bet, ja savā starpā salīdzina MK paraugus, tad redzams, ka termiskās sadalīšanās temperatūras maksimums ir apgriezti proporcionāls hidrotermiskās apstrādes ilgumam un labāku termisko stabilitāti uzrāda paraugi MK 1 un MK 2, attiecīgi $T_2 = 348$ un 347°C .

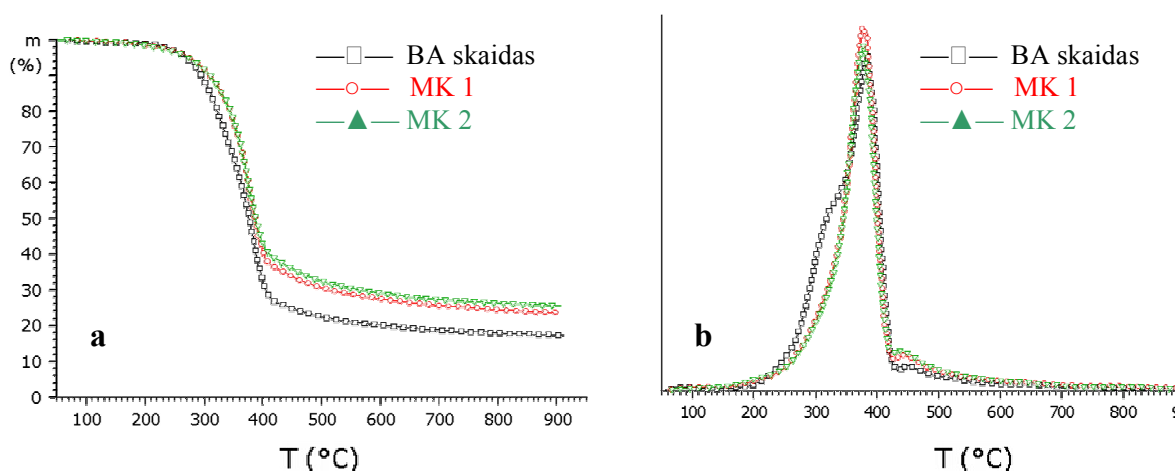
Svarīgs karbonizācijas procesa rādītājs ir ogļu iznākums, ko raksturo cietais atlikums pie attiecīgās temperatūras. Ogles iznākums palielinās līdz ar hidrotermiskās apstrādes laika palielināšanos. Salīdzinot MK 2 un MK 6 redzams, ka, izturot 3 reizes ilgāku laiku jeb 6

stundas, cietais atlikums pie 600°C ir tikai par 3% augstāks, kas ir enerģētiski neizdevīgi. Cietā atlikuma pieaugums norāda arī uz to, ka MK paraugi satur vairāk lignīnu un celulozi nekā izejas koksne (skat. 3.11. tabulu), kurā bez šīm komponentēm vēl ir termiski nestabilās hemicelulozes.

DTA jeb siltumefekta līknes un laukums zem tām ataino materiāla izdalīto siltuma daudzumu karbonizācijas procesa laikā (skat. 3.1. att.) [122]. Līkņu raksturs visiem MK 1 un MK 2 paraugiem ir līdzīgs. BA koksnes sākuma endotermiskais efekts saistīts ar ūdens izdalīšanos. MK paraugi ir sausi (mitrums 4 – 6%), tādēļ tiem šāds maksimums neparādās. Izejas BA un MK 6 paraugiem siltumefekta maksimumi uzrāda eksotermu pie 340 – 345°C, kas atbilst celulozes sadalīšanās temperatūrai. Pārējiem 2 paraugiem, attiecīgi, MK 1 un MK 2 tāda izteikta maksimuma nav, kas nozīmē tikai to, ka šajos paraugos lignīna un celulozes attiecības ir atšķirīgas, ko arī var redzēt 3.11. tabulā.

Apstrādājot augstākminētos rezultātus var secināt, ka MK, pateicoties celulozes un lignīna satura palielinājumam, ir termiski stabilāka par izejas koksni. Hidrotermiski apstrādāt paraugus ilgāk par 2 stundām nav pamatojums, jo iegūtā koksne nesatur pietiekoši daudz ūdenī šķīstošas vielas. Tādēļ tālākiem pētījumiem izmanto MK, kas iegūta, hidrotermiski apstrādājot BA koksni 1 un 2 stundas.

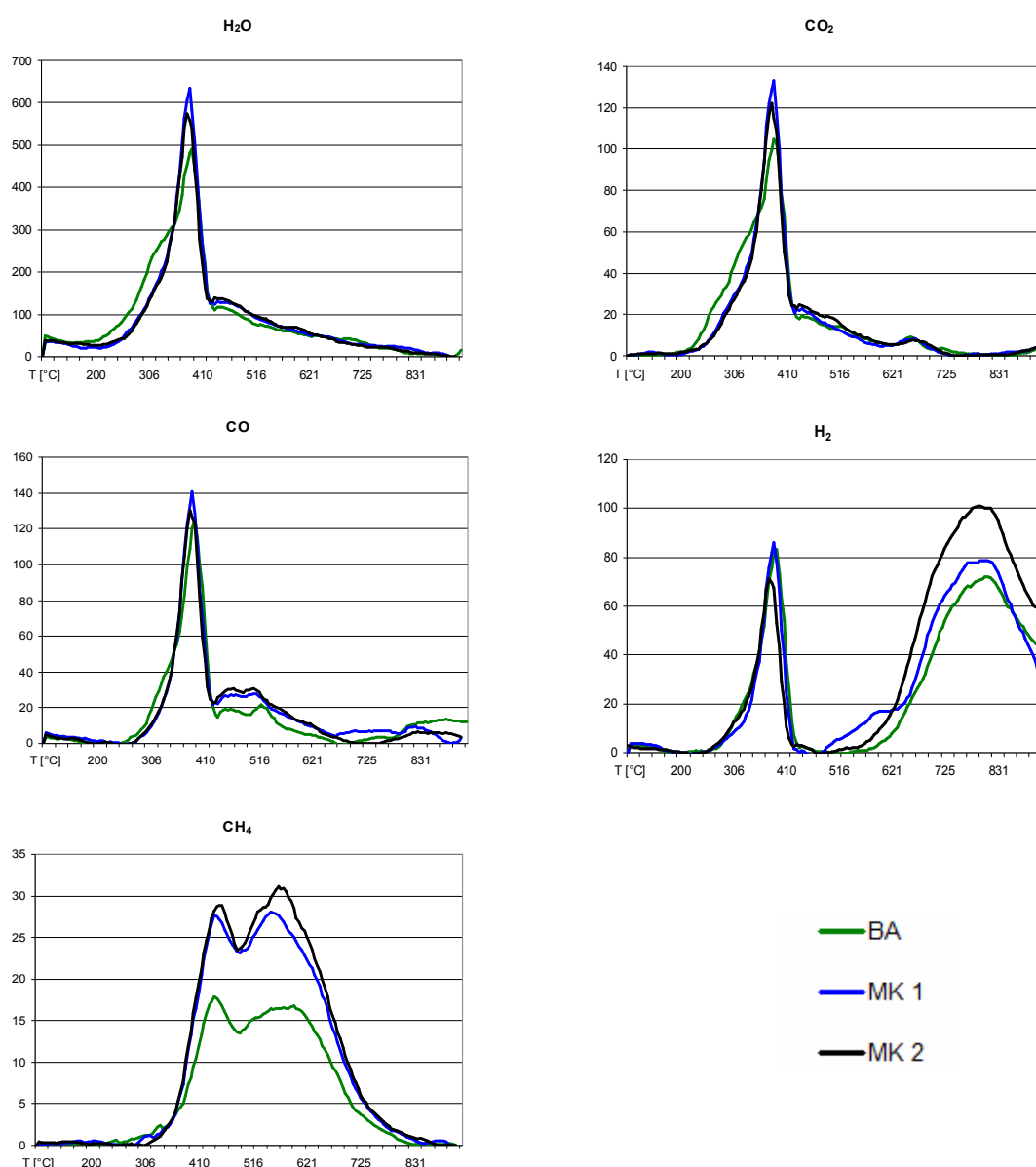
Izejas un 1 un 2 stundas hidrotermiski apstrādātu BA koksni pētīja, vienlaicīgi izmantojot termogravimetrijas/masspektrometrijas (TG/MS) metodi.



3.2. att. Izejas BA un MK paraugu TG (a) un DTG (b) līknes

Tāpat kā TGA analīzēs arī TG/MS iegūtā TG līkne parāda, ka izejas BA koksne sadalās pie zemākas temperatūras nekā hidrotermiski apstrādāta koksne un ka ogleis iznākums palielinās, ja hidrotermiskās apstrādes ilgums palielinās. Kā jau konstatēts iepriekš, izejas BA

koksnei DTG līknes raksturs atšķiras no MK paraugu DTG līknēm (skat. 3.2. att.), jo tā satur hemicelulozes, ar ko arī izskaidrojama pazeminātā termiskā stabilitāte un zemāks ogleis iznākums. Toties abiem MK paraugiem DTG maksimumi platums un forma ir līdzīgi. Atšķirībā no iepriekšējās metodes, iegūtie termiskās destrukcijas maksimumi ir nobīdīti uz labo pusi un termiskās sadalīšanās maksimuma temperatūras ir augstākas. Tas izskaidrojams ar to, ka ticamu masspektrometrijas datu iegūšanai pirolīzei jānotiek straujāk, tādēļ arī šajā metodē temperatūras celšanas ātrums ir 20°C/min. Šāds temperatūras celšanas ātrums nobīda maksimumus uz labo pusi, bet līkņu raksturs no tā nemainās un izejmateriālus savā starpā var droši salīdzināt [123,124].

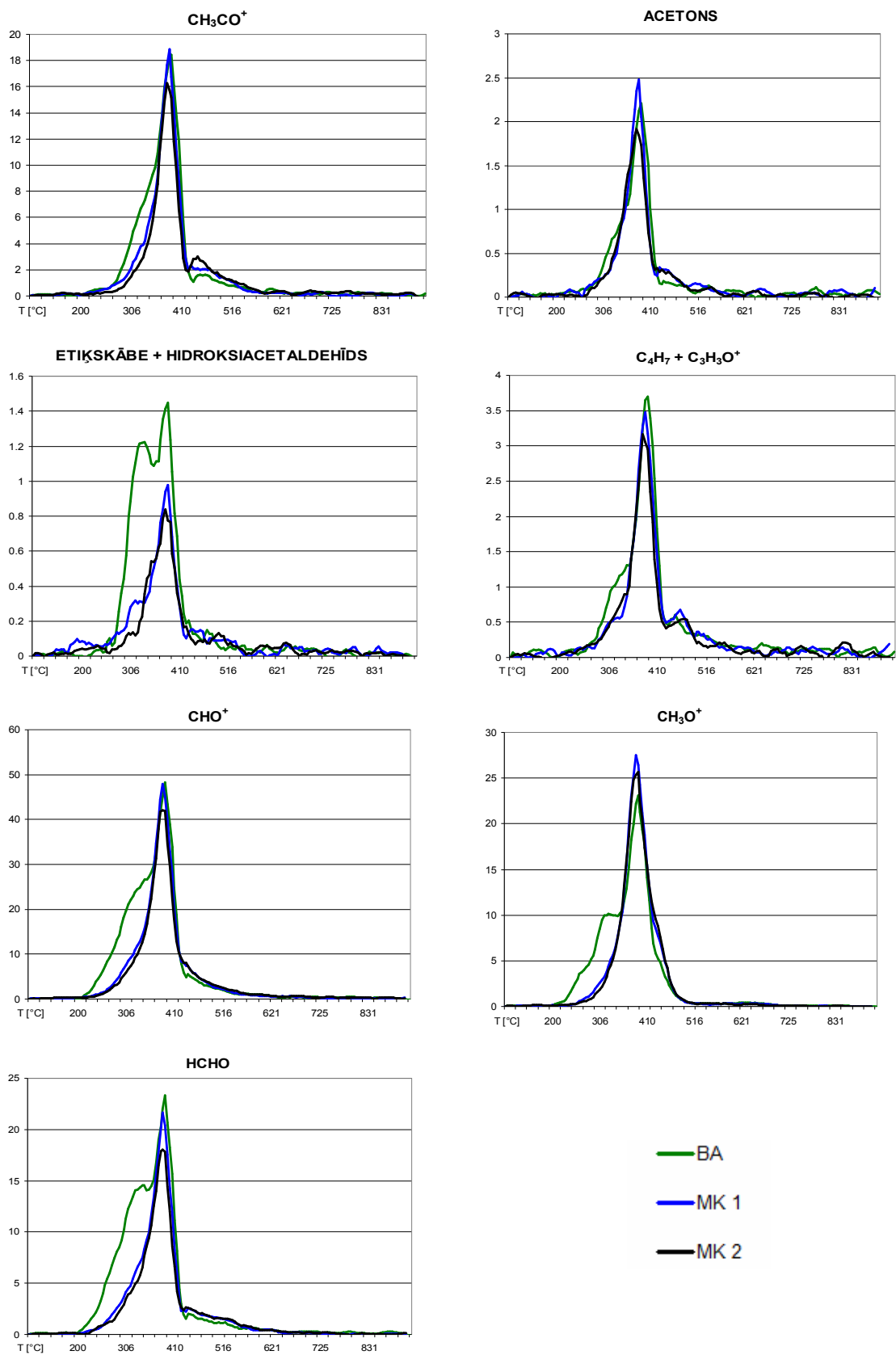


3.3. att. Izejas BA un MK paraugu TG/MS termiskās destrukcijas gāzveida produktu veidošanās līknes

3.3. att. parādītas neapstrādātas un modificētas BA koksnes paraugu termiskās destrukcijas gāzveida produktu un ūdens veidošanās līknes. H_2O , CO un CO_2 ir galvenie ķīmiskie savienojumi, kas veidojas termiskās destrukcijas rezultātā. Tie veidojas sadaloties visām trīs koksnes komponentēm (hemiceluloze, celuloze, lignīns), ko parāda arī līkņu raksturs, kas ir līdzīgs iegūtajai DTG līknei (skat. 3.2. att.). Vislielākais šo vielu daudzums veidojas sadaloties celulozei 350 – 450°C temperatūrā. H_2 intensīvi veidojas sadaloties celulozei un vēlāk pēc 600°C lignīna un celulozes rekombinācijas un polikondensācijas reakciju rezultātā, kad notiek ogles struktūras veidošanās. CH_4 ir klasisks šādu reakciju blakusprodukts un tam novērojami 2 maksimumi – 430°C un 580°C.

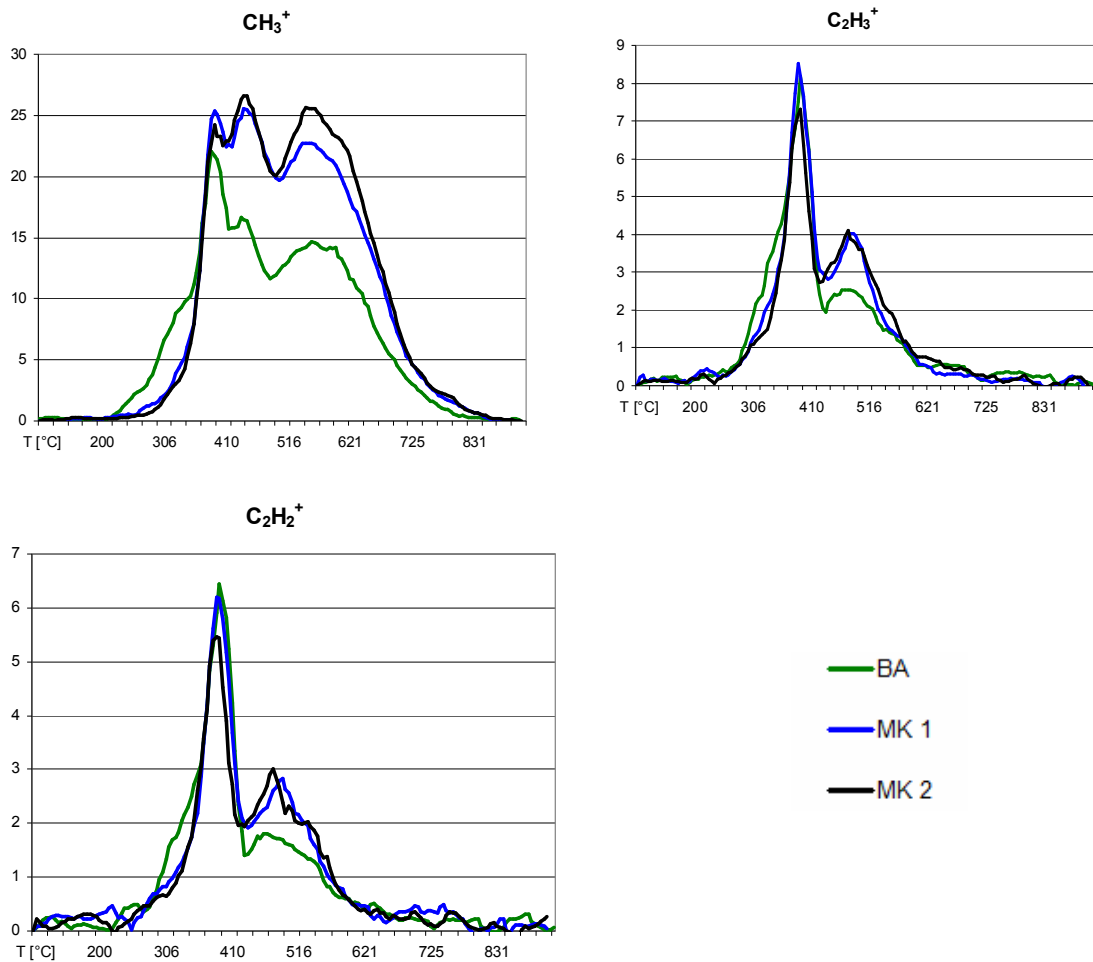
Ja salīdzina neapstrādātu BA un hidrotermiski apstrādātu pie 1 un 2 stundām (MK 1 un MK 2), tad 3.3. attēlā redzams, ka H_2O , CO un CO_2 gadījumā izejas BA koksnes paraugam pamanāms hemiceluložu sadalīšanai raksturīgais plecs, ko nevar novērot MK gadījumā. H_2 un CH_4 rodas vairāk termiski sadaloties MK paraugiem un visvairāk tās rodas tieši MK 2 parauga pirolīzē. Tas izskaidrojams ar lielāku celulozes un lignīna saturu, salīdzinot ar citiem paraugiem.

3.4. att. parādīti termiskās destrukcijas produktu – viegli gaistošo vielu fragmentu veidošanās līknes pirolīzes laikā. BA izejas koksnei šo vielu izdalīšanās sākās pēc 200°C un veidojas hemiceluložu sadalīšanās līknes plecs. Tas turpinās temperatūras diapazonā no 350°C līdz 450°C, kas raksturīgs tieši celulozes termiskās sadalīšanās maksimumam. MK paraugiem šāda pleca nav un termiskā destrukcija sākas vēlāk līdz ar celulozes destrukciju. Par paaugstinātu hemiceluložu saturu liecina arī etiķskābes līkne, kas BA koksnes paraugiem ir stipri atšķirīga no MK paraugiem, kuriem šis etiķskābes maksimums ir minimāls un paaugstinoties hidrotermiskās apstrādes temperatūrai, tas samazinās.



3.4. att. Izejas BA un MK paraugu TG/MS termiskās destrukcijas gaistošo produktu veidošanās līknes

Etiķskābe, kas radusies hidrotermiskās apstrādes procesā pie 180°C nostrādā kā katalizators un tālāk sašķeļ hemicelulozes par cukuriem un citiem zemākiem ogļhidrātiem, kas darbojas kā granulēšanas saistviela.

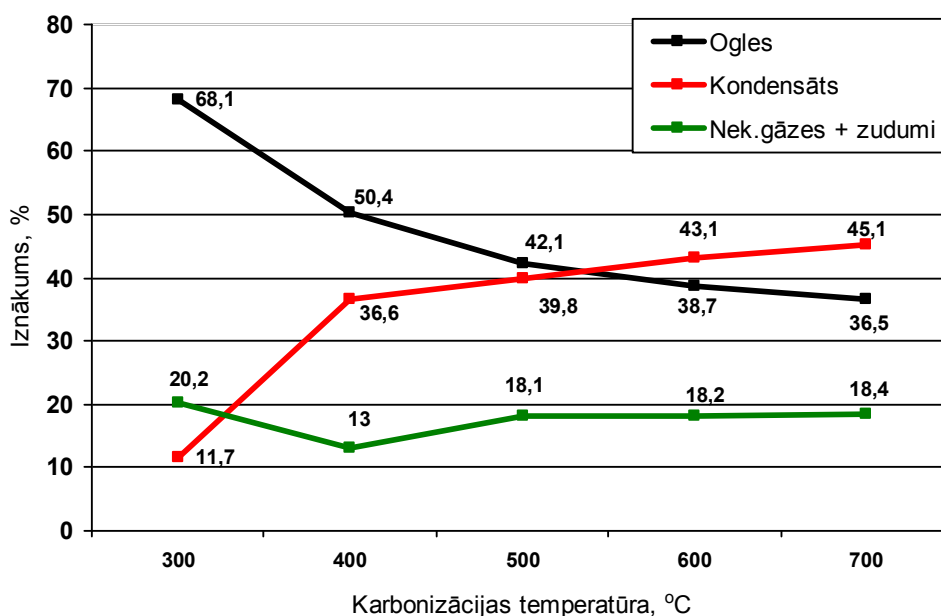


3.5. att Izejas BA un MK paraugu TG/MS termiskās destrukcijas gaistošo produktu fragmentu veidošanās līknes

3.5. att. redzamas neapstrādātas un modificētas BA koksnes termiskās destrukcijas produktu veidošanās līknes, kas raksturīgas celulozes un lignīna mijiedarbībai temperatūras iespaidā, kad notiek arī šķērsaistīšanās starp šīm koksnes komponentēm rekombināciju un polikondensācijas reakciju rezultātā (izveidojas t.s. pseidolignīns [117]), par ko liecina savdabīgais CH_3^+ līknes raksturs, kā arī lielāku organisko vielu fragmentu (C_2H_2^+ un C_2H_3^+) izdalīšanās [125]. Šo vielu izdalīšanās sakrīt ar CH_4 izdalīšanās temperatūru, kas ir raksturīga ogles veidošanās procesam [126]. Tas nozīmē, ka visaugstākos ogles iznākumus var iegūt no MK, kura satur vairāk celulozi un lignīnu, salīdzinot ar izejas BA koksni.

3.4.2. Karbonizācijas beigu temperatūras izvēle

Lai izstrādātu tehnoloģiju labas kvalitātes GAO iegūšanai, nepieciešams izpētīt karbonizācijas procesa ietekmi uz AO īpašībām. Jāpārbauda, kā karbonizācijas beigu temperatūra iespaido AO mehānisko izturību un adsorbcijas spēju pie vienāda temperatūras celšanas ātruma ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Karbonizācijas eksperimentus veica 1 l laboratorijas retortē ar ārējo apsildi, kas aprīkota ar automātisku temperatūras regulēšanu. Lai noteiktu optimālo karbonizācijas beigu temperatūru, izvēlējās MK 2 (modificētu BA koksni, kas izturēta 2 stundas pie 180°C) un 5 karbonizācijas temperatūras: 300, 400, 500, 600 un 700°C . MK granulu relatīvais mitrums pirms karbonizācijas bija 2 – 4%.



3.6. att. Karbonizācijas produktu iznākums atkarībā no karbonizācijas procesa beigu temperatūras

3.6. att. redzams, ka koksnes termiskā sadalīšanās noris plašā temperatūras diapazonā, bet galvenā gaistošo produktu masa izdalās līdz 400°C . Ja temperatūru ceļ augstāk, iegūst vēl nedaudz darvu un nekondensējamās gāzes, kurās pieaug ogļūdeņražu saturs, parādās ūdeņradis, samazinās oglekļa dioksīda daudzums. Protams, lai atbrīvotos no darvas paliekām kokoglēs, tās jākvēlina ilgāk un jo augstāka karbonizācijas beigu temperatūra, jo augstāks negaistošā oglekļa saturs oglēs, bet zemāks to iznākums (skat. 3.13. tabulu). Ogļu iznākums ir atkarīgs no karbonizācijas beigu temperatūras un izmantotās koku sugas. Parasti tas mēdz svārstīties robežās no 20 – 30% no a.s. masas [88]. Bet MK granulu karbonizācijas iznākums

ir augstāks - ap 40% no a.s. MK masas. Tas ir pateicoties tam, ka pēc hidrotermiskās apstrādes noārdījušies koksņē esošie mazmolekulārie savienojumi un līdz ar to oglekļa saturs ir lielāks nekā izejas BA koksņē. Liela nozīme ir arī tam, ka pārņemtas MK granulas ir reizes 3 blīvākas par kokoglēm no BA koksnes.

3.13. tabula

Karbonizētu MK granulu raksturojums

| Karbonizācijas beigu temperatūra, °C | Pelnu saturs, % * | Gaistvielas, % * | Negaistošais ogleklis, % * | Ogļu iznākums, %* | Tilpumsvars, g/l ** |
|--------------------------------------|-------------------|------------------|----------------------------|-------------------|---------------------|
| 300 | 2.46 | 51.37 | 46.17 | 68.1 | 557 |
| 400 | 3.13 | 26.98 | 69.89 | 50.4 | 526 |
| 500 | 3.24 | 16.23 | 80.53 | 42.1 | 537 |
| 600 | 3.26 | 8.25 | 88.49 | 38.7 | 538 |
| 700 | 3.52 | 3.23 | 93.25 | 36.5 | 569 |
| Kokoss (500°C) | 1.51 | 11.7 | 86.79 | 32.8 | 609 |

* Rēķināts uz a.s. MK granulu masu.

** Noteikts ogļu frakcijai 1 – 3 mm.

Kā kontroles izejmateriāls izvēlētas kokosriekstu čaumalas, kuras plaši izmanto blīvu un mehāniski stipru GAO ražošanā [55]. Tās ir lielisks izejmateriāls, jo, kā redzams 3.13. tabulā, pelnu saturs oglēm ir uz pusi mazāks kā MK granulu oglēm, kā arī tilpumsvars ir salīdzinoši lielāks – 609 g/l. Tām gan ir mazāks iznākums, ja salīdzina ar MK granulām, kas iegūtas pie 500°C, attiecīgi 32.8% un 42.1%. Viens no promocijas darba mērķiem ir iegūt GAO, kas kvalitātes rādītājos ir līdzīgas GAO, kas iegūtas no kokosriekstu čaumalām, tādēļ uzsvars ir likts arī uz tilpumvaru un noberzumu.

Karbonizācijas temperatūras ietekmes pētījumu ietvaros, pie dažādām temperatūrām karbonizētām MK granulām veica aktivāciju laboratorijas retortē, kas aprīkota ar tvaika pārkaršanās mezglu (aktivācijas temperatūra 850 ± 10°C, aktivācijas laiks – 90 min un tvaika - oglekļa attiecība 3 : 1). Kā jau iepriekš izklāstīts, galvenā gaistošo produktu masa izdalās līdz 400°C temperatūrai. Bet lai atbrīvotos no darvas paliekām kokoglēs, tās vēl jākvēlina vismaz līdz 500°C. Mānīgs ir lielais ogļu iznākums pie 300 un 400°C (skat. 3.13. tabulu), jo pie tik zemas temperatūras iegūtām oglēm ir arī zems negaistošā oglekļa saturs, kas parādās iznākumos pēc aktivācijas. 3.14. tabulā redzams, ka visaugstākais tilpumsvars un AO iznākums ir oglēm, kas pirms aktivācijas karbonizētas līdz beigu temperatūrai 500 – 700°C.

AO iznākums un tilpumsvars atkarībā no karbonizācijas temperatūras (Kontrole – kokosriekstu čaumalas, $T_{\text{karb}}=500^{\circ}\text{C}$)

| Karbonizācija | | | Aktivācija ($T = 850 \pm 10^{\circ}\text{C}$, $\tau = 90 \text{ min}$, $T_V:C = 3:1$) | | |
|--|-----------------|------------------------|--|-----------------|-----------------------|
| Beigu temperatūra, $^{\circ}\text{C}$ | Iznākums, %* | Tilpumsvars, g/l ** | Iznākums, % no negaist. oglekļa | Iznākums, %* | Tilpumsvars, g/l** |
| 300 | 68.1 | 557 | 9.1 | 13.4 | 345 |
| 400 | 50.4 | 526 | 21.2 | 15.3 | 352 |
| 500 | 42.1 | 537 | 34.6 | 18.1 | 405 |
| 600 | 38.7 | 538 | 41.7 | 18.2 | 422 |
| 700 | 36.5 | 569 | 44.3 | 17.3 | 420 |
| Kokoss (500°C) | 32.8 | 609 | 42.2 | 15.9 | 484 |

* Rēķināts uz a.s. MK granulu vai kokosriekstu čaumalu masu.

** Noteikts paraugam ar fracionālo sastāvu 1 – 3 mm.

Ņemot vērā, ka AO, kas pirms aktivācijas karbonizētas pie 700°C , uzrāda nedaudz sliktākus rezultātus, tad no enerģijas patēriņa viedokļa tik augstu karbonizācijas temperatūru nav vajadzības sasniegt. Optimālā karbonizācijas temperatūra ir 600°C , kad ir vislielākais AO iznākums gan no negaistošā oglekļa, gan no a.s. MK masas, arī tilpumsvars tad ir vislielākais un sasniedz 422 g/l (skat. 3.14. tabulu). Kontroles parauga – kokosriekstu čaumalu AO tilpumsvars joprojām ir krietni lielāks nekā no MK granulām iegūtajām. Tas nozīmē, ka vēl bija jāpēta, kā palielināt AO kvalitatīvās īpašības, optimizējot granulēšanas un aktivācijas procesu. Iespēja uzlabot iegūto AO īpašības izklāstīta tālākās promocijas darba sadaļās.

3.5. Pārogļotu modificētas koksnes granulu aktivācijas režīma izvēle

Balstoties uz literatūras datiem un iepriekšējo pieredzi, promocijas darbā izmanto fizikālo aktivāciju ar pārkarsētu ūdens tvaiku, lai iegūtu augstvērtīgus sorbentus. Fizikālā aktivācija ir videi draudzīga un iegūto AO poru struktūra ir mikroporainas dabas, kas atbilst gāzveida fāzes AO kritērijiem [17].

Lai izvēlētos aktivācijas režīmu, vispirms ir jāizvēlas tehnoloģiskie parametri (temperatūra, ilgums un padotā tvaika daudzums), ar kuriem tālāk manipulēt. Katram parametram jānosaka nulles līmenis un solis līdzīgi kā to darīja hidrotermiskās apstrādes ietekmējošo faktoru izvērtēšanā (skat. 3.2.2. sadaļu).

Aktivācijas temperatūra. Dažādos literatūras avotos aktivācijas temperatūra, ja strādā ar pārkarsētu ūdens tvaiku, svārstās no 600°C līdz pat 950°C [49,55,56,59,60]. Tā lielākoties

atkarīga no izejvielas un iegūtā produkta vēlamajām īpašībām. Aktivācijas temperatūra virs 900°C ieteicama gadījumos, kad nepieciešams iegūt augstu adsorbcijas spēju, bet mehāniskās īpašības nav bijušas aktuālas [55]. Ja kā izejvielu izmanto dažādu riekstu čaumalas vai augļu kauliņus, tad ieteicamā aktivācijas temperatūra svārstās no 750°C līdz 900°C [55]. Pilnā faktoreksperimenta plānam par nulles aktivācijas temperatūru izvēlēta 850°C ar soli 50°C.

Aktivācijas ilgums literatūras avotos variējis no 30 minūtēm līdz pat 4 stundām [55,56,59], bet faktoreksperimenta plānam izvēlētais aktivācijas laika nulles līmenis ir 90 minūtes ar soli 60 minūtes.

Tvaika padevi pret iekrautās ogles masu izvēlējas, balstoties uz iepriekšējiem pētījumiem [65, 127], nulles līmenis 3 : 1, apakšējais līmenis 1 : 1 un augšējais līmenis 5 : 1. Ņemot vērā to, ka laboratorijas aktivācijas retortē pētījumiem ņēma 30 g karbonizētu granulu, tad, lai atvieglotu tālākus aprēķinus, tvaika padevi parāda nevis kā attiecību, bet gan kā padoto ūdens daudzumu tvaika ražošanai X_3 gramos (skat. 3.15. tabulu).

3.15. tabula

Pilnā faktoreksperimenta plāna izejas dati

| Līmenis | Faktoru (parametru) apzīmējums un to mērvienības | | |
|----------------|--|---------------------------------|--|
| | Temperatūra, °C X_1 | Aktivācijas laiks, min X_2 | Tvaiks : ogle* (padeve, g) X_3 |
| Augšējais (+) | 900 | 150 | 5 : 1 (150) |
| Apakšējais (-) | 800 | 30 | 1 : 1 (30) |
| Nulles (0) | 850 | 90 | 3 : 1 (90) |
| Solis | 50 | 60 | (60) |

* Padotā ūdens attiecība, rēķinot uz a.s. ņemtās ogles masu.

Izejmateriāls faktoreksperimenta plānam iegūts, karbonizējot granulas, kas savukārt iegūtas, hidrotermiski apstrādājot BA koksnes šķeldu (2 h pie 180°C), to pēc tam maļot un granulējot (MK relatīvais mitrums pirms granulēšanas 8 – 10%). Karbonizācijas temperatūra visos gadījumos bija 600°C un temperatūras celšanas ātrums 2°C/min. Aktivācijas procesa eksperimentālo darbu veica laboratorijas iekārtā, kura aprakstīta sadaļā 2.3.17. Eksperimenti plānoti divās paralēlu eksperimentu sērijās un darba rezultāti apkopoti 3.16. tabulā.

Pilnais faktoru plāns un galvenie procesu un tā produktus raksturojošie rezultāti

| Nr. p.k. | Faktoru līmeņi | | | Iznākums, % * | Noberzums, % | Tilpum- svars, g/l** | Adsorbcijas īpašības | | | |
|----------|----------------|---------------|----------------------------------|------------------|-----------------|----------------------------|--|----------|----------------------------------|------------|
| | Temp., °C | Laiks, min | H ₂ O padeve, g | | | | Šķietamais virsmas laukums, m ² /g | | Poru tilpums, mm ³ /g | |
| | | | | | | | BET | Lengmīrs | Kopējais | Mikroporas |
| | X_1 | X_2 | X_3 | | | | Y_4 | Y_5 | Y_6 | Y_7 |
| 1 | 800 | 30 | 150 | 76.5 | 5.2 | 594 | 519.5 | 681.3 | 276.5 | 183.1 |
| 2 | 800 | 150 | 30 | 73.0 | 5.4 | 583 | 594.0 | 779.1 | 330.7 | 206.3 |
| 3 | 900 | 30 | 30 | 71.7 | 4.5 | 582 | 566.2 | 819.7 | 325.1 | 223.1 |
| 4 | 900 | 150 | 150 | 12.5 | 21.0 | 354 | 986.0 | 1320.9 | 795.4 | 163.7 |
| 5 | 800 | 30 | 30 | 83.1 | 3.8 | 605 | 545.1 | 714.3 | 303.3 | 195.7 |
| 6 | 800 | 150 | 150 | 49.5 | 11.5 | 416 | 740.7 | 975.9 | 600.8 | 212.2 |
| 7 | 900 | 30 | 150 | 50.8 | 11.1 | 495 | 793.1 | 1048.6 | 564.1 | 213.0 |
| 8 | 900 | 150 | 30 | 47.0 | 7.2 | 508 | 869.9 | 1144.7 | 559.6 | 263.9 |
| 9 | 850 | 90 | 90 | 53.6 | 9.1 | 495 | 825.3 | 1089.4 | 695.8 | 238.7 |

* Rēķināts uz a.s. izejas ogles masu.

** Noteikts paraugam ar frakcionālo sastāvu 1 – 3 mm.

Iegūtos rezultātus katrai atsaucis vērtībai Y_i apraksta ar vienādojumu (3.5.)

$$Y_i = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3, \text{ kur} \quad (3.5.)$$

b_0 – vidējais aritmētiskais, kas aprēķināts no atsaucis vērtībām Y_i ;

b_i – koeficients, kas iegūts, summējot atsaucis vērtības (Y_i), ievērojot zīmes, kas atbilst attiecīgajam faktoru līmenim (-1 vai +1) un izdalot uz 8.

Koeficienta vērtība atbilst dotā faktora nozīmīgumam no nulles līmeņa uz augšējo vai apakšējo līmeni. Koeficienti pie neatkarīgajiem mainīgajiem demonstrē faktoru ietekmi uz rezultātu. Jo faktors nozīmīgāks, jo tā ietekme uz atsaucis funkciju lielāka. Izmantojot kā atsaucis funkcijas AO iznākumu no ogļu masas (Y_1), iegūto AO noberzumu (Y_2) un tilpumsvaru (Y_3), kā arī tādas adsorbcijas īpašības kā šķietamo virsmas laukumu pēc BET (Y_4) un Lengmīra (Y_5), kopējo (Y_6) un mikroporu (Y_7) tilpumu, pēc vienādojuma (3.5.) aprēķināti procesu matemātiskie modeļi, kas raksturo izvēlēto faktoru ietekmi uz iegūto GAO īpašībām.

Atsaucis funkcija – GAO iznākums no ogļu masas:

$$Y_1 = 59.3 - 1.4X_1 - 1.4X_2 - 1.5X_3; \quad (3.6.)$$

Atsaucis funkcija – GAO noberzums:

$$Y_2 = 8.7 + 0.3X_1 + 0.3X_2 + 1.4X_3; \quad (3.7.)$$

Atsaucis funkcija – GAO tilpumsvars:

$$Y_3 = 517 - 4.1X_1 - 6.5X_2 - 6.6X_3; \quad (3.8.)$$

No vienādojuma (3.6.) var secināt, ka AO iznākumu visi izvēlētie parametri ietekmē negatīvi un apmēram vienādā mērā. Tas nozīmē, ka, samazinot aktivācijas temperatūru, tvaika padevi vai aktivācijas ilgumu, palielināsies iegūto AO iznākums. Tāda pati ietekme vērojama uz iegūto AO tilpumsvaru (skat. vienādojumu (3.8.)). Novērota tendence, ka uz tilpumsvaru lielāka ietekme ir aktivācijas ilgumam X_2 un padotajam tvaika daudzumam X_3 (koeficienti ir attiecīgi – 6.5 un – 6.6), bet aktivācijas temperatūrai (X_1) nedaudz mazāka nozīme (koeficients – 4.1). Turpretī AO noberzumu (skat. vienādojumu (3.7.)) šie parametri ietekmē pozitīvi, t.i. palielinot šo faktoru vērtību virs nulles līmeņa, noberzuma vērtība palielināsies, kas ir nevēlama parādība. No šiem vienādojumiem var secināt, ka, mainot aktivācijas temperatūru, ilgumu un tvaika padevi, ir iespējams variēt ar iegūto AO iznākumu, noberzumu un tilpumsvaru. Svarīga ir iegūto AO poru struktūra.

AO poru struktūras atkarību no izvēlēto tehnoloģisko parametru lielumiem raksturo sekojošie vienādojumi:

Atsauces funkcija – šķietamais virsmas laukums pēc BET:

$$Y_4 = 701.8 + 102.0X_1 + 95.8X_2 + 58.0X_3 \quad (3.9.)$$

Atsauces funkcija – šķietamais virsmas laukums pēc Lengmīra:

$$Y_5 = 935.6 + 147.9X_1 + 119.6X_2 + 71.1X_3 \quad (3.10.)$$

Atsauces funkcija – kopējais poru tilpums:

$$Y_6 = 469.4 + 91.6X_1 + 102.2X_2 + 89.8X_3 \quad (3.11.)$$

Atsauces funkcija – mikroporu tilpums:

$$Y_7 = 207.6 + 8.3X_1 + 3.9X_2 - 14.6X_3 \quad (3.12.)$$

Koeficienti pie neatkarīgajiem mainīgajiem norāda, ka visi faktori uzrāda pozitīvu ietekmi uz virsmas laukumu gan pēc BET, gan pēc Lengmīra. Bet interesants ir fakts, ka uz virsmas laukumu pēc BET līdzīgu pozitīvu ietekmi uzrāda aktivācijas temperatūra X_1 (+ 102.0) un aktivācijas laiks X_2 (+ 95.8). Savukārt aktivācijas temperatūras X_1 (+ 147.9) ietekme uz virsmas laukumu pēc Lengmīra proporcionāli ir krietni lielāka nekā aktivācijas laika X_2 (+ 102.2) ietekme (skat. vienādojumus (3.9.) un (3.10.)). Tas nozīmē, ka abas šīs šķietamā virsmas laukuma noteikšanas metodes savā starpā atšķiras. Literatūrā minēts, ka BET metode domāta vairāk lielporainu paraugu raksturošanai [128], jo tai pamatā ir daudzslāņainā adsorbēcija [17], kas mikroporainu adsorbentu gadījumā ir apgrūtināta. Tādēļ mikroporainu paraugu gadījumā visprecīzāk virsmas laukumu raksturo Lengmīra metode, kas balstās uz monoslāņa adsorbēciju [17]. Arī šķietamais virsmas laukums lielā mērā ir atkarīgs

no mikroporu tilpuma – jo vairāk mikroporu ir paraugā, jo lielāks ir šķietamais virsmas laukums. 3.16. tabulā redzams, ka starp pirmajiem 3 paraugiem, kad pārmaiņus tikai viens parametrs ir virs nulles līmeņa, bet pārējie divi zem tā, visaugstākā virsmas laukuma vērtība pēc BET ir 2. parauga gadījumā, kad aktivācijas laiks bijis virs nulles līmeņa. Ja skatās virsmas laukuma vērtības pēc Lengmīra, tad visaugstākā tā ir 3. parauga gadījumā, kad aktivācijas temperatūra bijusi virs nulles līmeņa. 3.16. tabulā arī redzams, ka šķietamais virsmas laukums pēc Lengmīra ir atkarīgs no mikroporu tilpuma. Lielākās virsmas laukuma vērtības atbilst lielākajām mikroporu tilpuma vērtībām 3., 7. un 8. paraugā. Tikai 4. parauga gadījumā nav tādas sakarības, jo tad visi parametri ir virs nulles līmeņa, kā rezultātā izdeg mikroporas un izveidojas mazās mezoporas, uz ko norāda lielais šķietamais virsmas laukums gan pēc BET, gan pēc Lengmīra.

Kā redzams vienādojumā (3.11.), AO kopējo poru tilpumu visi parametri iespaido pozitīvi. Nedaudz palielināta ietekme ir aktivācijas laikam X_2 (koeficients + 102.2), bet mazāks iespaids ir aktivācijas temperatūrai X_3 (koeficients + 91.6) un padotajam tvaika daudzumam X_2 (koeficients + 89.8). Galvenais gāzveida videi paredzēto AO rādītājs ir mikroporu tilpums. Vienādojumā (3.12.) redzams, ka, lai iegūtu augstu mikroporu saturu paraugā, gan temperatūrai X_1 (koeficients + 8.3), gan aktivācijas ilgumam X_2 (koeficients + 3.9) jābūt virs nulles līmeņa. Padotā aktivācijas aģenta – pārkarsēta ūdens tvaika daudzuma X_3 (koeficients – 14.6) palielināšana mikroporu tilpumu ietekmējusi negatīvi, kas izskaidrojams ar to, ka, palielinoties tvaika daudzumam attiecībā pret ņemto paraugu masu, mikroporas izdeg, veidojot mezoporas. Notiek poru savienošāns.

Ir pierādīts, ka, variējot ar izvēlētajiem tehnoloģiskajiem parametriem, var iegūt GAO, kas būtu mehāniski izturīgas un ar augstu iznākumu no MK granulu masas, bet ar pazeminātu adsorbcijas spēju. Piemēram, paceļot aktivācijas temperatūru un laiku virs nulles līmeņa, bet samazinot tvaika padevi, palielinās mikroporu tilpums (skat. 3.16. tabulā paraugs Nr. 8), mehāniskā izturība un tilpumsvars uzrāda labus rādītājus, kas atbilst promocijas darba mērķim iegūt mehāniski izturīgas AO un ar augstu adsorbcijas spēju, bet tādā gadījumā samazinās iznākums. Ņemot vērā to, ka aktivācijas temperatūra 900°C ir agresīva un tās izturēšana 150 minūtes prasītu krietni lielāku investīciju ieguldījumu retortes amortizācijai nekā zemākas temperatūras un laika gadījumā, tad tālākiem pētījumiem izvēlēti parametri, kas atbilst iepriekš noteiktajam nulles līmenim (aktivācijas temperatūra - 850°C, ilgums - 90 minūtes un tvaika – ogles attiecība - 3 : 1). 3.16. tabulā var redzēt (paraugs Nr. 9), ka AO, kas iegūtas pie šāda režīma, atbilst gāzveida izmešu adsorbcijas ogleņiem ar nedaudz pazeminātu mehānisko

izturību. To var uzlabot, optimizējot priekšapstrādes procesus, ko paredzēts apskatīt nākamajās sadaļās.

3.6. Hidrotermiskās apstrādes ilguma un izejvielas frakcionālā sastāva ietekme uz iegūto starpproduktu un produktu īpašībām

3.6.1. Granulēta modificētā koksne

Literatūras apskatā jau aprakstīts granulēšanas process. Iegūto granulu īpašības ietekmē daudzi faktori (izejvielas daba, daļiņu izmērs, mitrums, saistvielu sastāvs, temperatūra u.c.). Modificēta BA koksne no šāda aspekta nav pētīta. Tradicionāli daļiņu frakcionālā sastāva ietekme ir sekojoša – jo mazāki daļiņu izmēri, jo labākas granulu mehāniskās īpašības [63].

3.2.5. sadaļā aprakstīta frakcionālā sastāva un hidrotermiskās apstrādes ilguma ietekme uz MK iznākumu un karstā ūdenī šķīstošo vielu saturu tajā. Šajā sadaļā izmantoti 3.8. tabulā dotie apzīmējumi attiecīgajiem MK paraugiem pirms granulēšanas, bet atbilstošais frakcionālais sastāvs uzdots 3.17. tabulā. Iegūto granulu noberzuma vērtības nosaka pēc 2.3.11. sadaļā aprakstītās standarta metodes.

3.17. tabula

Frakcionālais sastāvs dažāda veida modificētas koksnes paraugiem pirms granulēšanas

| MK apzīmējums* | 1 ₁ | 1 ₂ | 1 ₃ | 1 ₄ | 2 ₁ | 2 ₂ | 2 ₃ | 2 ₄ |
|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Frakcija, % | | | | | | | | |
| fr ≤ 0.125 mm | 6.6 | 0.4 | 10.8 | 2.2 | 6.7 | 0.3 | 7.3 | 2.2 |
| 0.125 < fr ≤ 0.20 mm | 8.5 | 0.2 | 11.8 | 3.0 | 9.4 | 0.4 | 11.0 | 3.4 |
| 0.20 < fr ≤ 0.63 mm | 36.5 | 3.3 | 66.4 | 22.5 | 38.0 | 10.2 | 62.8 | 23.2 |
| 0.63 < fr ≤ 0.80 mm | 12.2 | 7.7 | 8.4 | 13.5 | 14.6 | 19.0 | 14.4 | 15.8 |
| 0.80 < fr ≤ 1.00 mm | 14.0 | 22.1 | 2.5 | 25.0 | 16.4 | 29.6 | 4.0 | 26.0 |
| 1.00 < fr ≤ 2.00 mm | 22.0 | 65.7 | 0.1 | 33.8 | 14.7 | 40.3 | 0.5 | 29.2 |
| fr > 2.00 mm | 0.2 | 0.5 | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.0 | 0.1 |
| Granulu noberzums, % | 14.1 | 21.6 | 18.8 | 12.7 | 11.7 | 17.7 | 16.6 | 11.0 |

*Apzīmējumu atšifrējumus skatīt 3.8. tabulā

Literatūras apskata 1.8. sadaļā secināts, ka smalkākas daļiņas sorbē vairāk ūdens nekā lielākas daļiņas, līdz ar to mitruma sadalījums pa presējamo materiālu ir viendabīgāks. Lielas daļiņas ir par iemeslu granulu lūšanai, kas pierādās arī MK gadījumā (skat. 3.17. tabulu). Visaugstākais noberzums ir paraugiem, kas pagatavoti no hidrotermiski apstrādātas izsijātas BA koksnes ($0.63 < fr. \leq 2.00$), attiecīgi 21.6% - 1₂ un 17.7% - 2₂. Arī pārmērīga malšana pirms modificēšanas nav ieteicama, jo tas ne tikai sadārdzina produkta izmaksas, bet arī granulu noberzums ir nākamais sliktākais paraugiem, kas iegūti no smalkas koksnes ($fr. \leq 0.63$ mm) – 1₃ un 2₃, attiecīgi 18.8% un 16.6%. Turpretī dažādu frakciju maisījums dod optimālu granulā kvalitāti. Tādā gadījumā smalkākās daļiņas darbojas kā pildviela un rupjākās kā matrica. 3.17. tabulā redzams, ka vismazākais noberzums ir granulām, kas iegūtas vai nu no pirms tam maltas BA koksnes un pēc tam modificētas – 1₄ un 2₄, vai arī no hidrotermiski apstrādātas BA šķeldas, kas pēc tam malta caur 2 mm sietu – paraugi 1₁ un 2₁. Ja salīdzina abus hidrotermiskās apstrādes izturēšanas laikus, tad paraugi, kas pie 180°C izturēti 2 stundas, uzrāda zemāku noberzumu nekā paraugi, kas izturēti 1 stundu. Respektīvi, noberzums MK paraugiem 2₁ un 2₄ ir mazāks nekā paraugiem 1₁ un 1₄ (skat. 3.17. tabulu).

3.18. tabulā tuvāk apskatītas MK 2 granulu īpašības atkarībā no fracionālā sastāva un hidrotermiskās apstrādes laika. Redzams, ka izturīgākas granulas veidojas no MK ar smalkākām daļiņām. Noteicošais daļiņu izmērs ir $0.20 < fr \leq 0.63$ mm (skat. 3.17. tabulu). Jo vairāk MK pirms granulēšanas satur šo frakciju, jo augstākas ir granulu cietības un blīvuma vērtības.

3.18. tabula

Granulētas modificētas (2 st pie 180°C) baltalkšņa koksnes īpašības

| Apzīmējums* | $0.20 < fr. \leq 0.63$ saturs, % | Blīvums, g/cm ³ | Tilpumsvars, g/l | Noberzums, % | Cietība, kG** |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------|-----------------|------------------|
| 2 ₁ | 38.0 % | 1.379 | 766 | 11.7 | 50.9 |
| 2 ₂ | 10.2 % | 1.300 | 723 | 17.7 | 40.2 |
| 2 ₃ | 62.8 % | 1.364 | 746 | 16.6 | 51.2 |
| 2 ₄ | 23.2 % | 1.335 | 760 | 11.0 | 45.5 |

* Apzīmējumu atšifrējumus skatīt 3.8. tabulā.

**Noteikta pēc 2.3.14. sadaļā aprakstītās metodes.

No iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka vislabākais BA koksnes hidrotermiskās apstrādes variants ir 2 stundas pie 180°C kā izejas frakciju izmantojot šķeldu, kuru pēc

modificēšanas maļ caur 2 mm sietu. Malt MK ir enerģētiski izdevīgāk un tai ir optimāls fracionālais sastāvs, lai iegūtu blīvas un mehāniski izturīgas granulas. Granulu īpašības pēc karbonizācijas un aktivācijas pētītas nākamajās sadaļās, jo mērķa produkts ir blīvas un mehāniski izturīgas GAO.

3.6.2. Pāroģļotas modificētās koksnes granulas

Iepriekšējā sadaļā jau izklāstīts, ka MK fracionālais sastāvs ietekmē iegūto granulu mehāniskās īpašības. Jo mazāki daļiņu izmēri, jo labākas granulu mehāniskās īpašības. Tāda pati tendence saglabājās arī pēc MK granulu pāroģļošanas 600°C temperatūrā, ceļot temperatūru ar ātrumu 2°C/min. Rezultāti apkopoti 3.19. tabulā. Redzams, ka visaugstākās cietības vērtības uzrāda karbonizētās granulas, kas iegūtas no MK, kurai nav atsijāti smalkumi (paraugi 2₁, 2₃ un 2₄) 15 – 17 kG. Tas ir izskaidrojams ar to, ka smalkās daļiņas palielina kontaktvirsmu reakcijām, kas notiek granulēšanas procesa laikā, kā rezultātā izveidojas blīvāka struktūra. Tā saglabājās arī pēc pāroģļošanas. Visaugstākais ogļu iznākums un blīvums ir paraugiem, kur kā izejviela pirms hidrotermiskās apstrādes ņemta skaidu frakcija zem 0.63 mm (2₃) un šķelda, kas pēc modificēšanas malta caur 2 mm sietu (2₁). Bet cietības rādītājs oglēm, kas pagatavotas no šķirotām skaidām (2₂ - nesatur smalkumus), ir zemāks (skat. 3.19. tabulu). No lielākām daļiņām pēc granulēšanas un pāroģļošanas izveidojas tukšumi, kas granulas padara trauslākas.

3.19. tabula

Pāroģļotu (T=600°C, 2°C/min) MK 2 granulu kvalitatīvie rādītāji

| Apzīmējums* | Daļiņu izmērs pirms modificēšanas, mm | Pāroģļotu MK granulu īpašības | | | |
|----------------|---------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------|-------------|
| | | Iznākums, %*** | Blīvums, g/cm ³ | Tilpumsvars, g/l | Cietība, kG |
| 2 ₁ | Šķeldas** | 37.3 | 1.036 | 537 | 17.0 |
| 2 ₂ | 0.63 - 2.00 | 36.0 | 1.025 | 535 | 13.0 |
| 2 ₃ | ≤ 0.63 | 37.4 | 1.067 | 547 | 14.9 |
| 2 ₄ | ≤ 2.00 | 35.2 | 0.994 | 547 | 15.6 |

* Apzīmējumu atšifrējumus skatīt 3.8. tabulā.

** Šķeldas pēc hidrotermiskās apstrādes maltas dzirnavās caur 2 mm sietu.

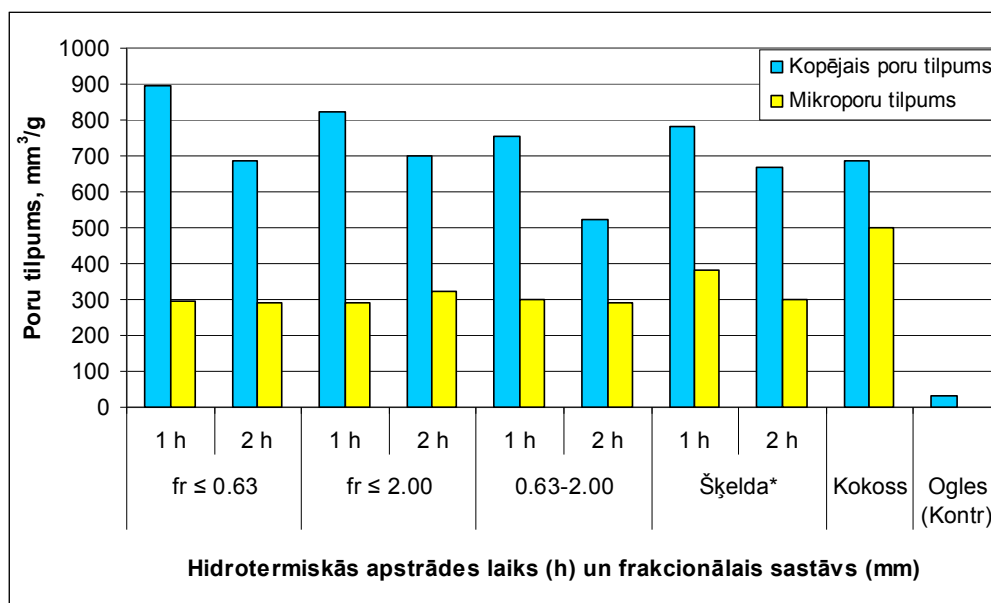
*** Ogļu iznākums rēķināts uz a.s. MK granulu masu.

Visaugstāko cietību uzrāda enerģētiski izdevīgākais variants 2₁ – hidrotermiski apstrādāta šķelda, kas pēc tam malta caur 2 mm sietu. Pēc modificēšanas MK bija arī

visaugstākais karstā ūdenī šķīstošo vielu saturs – 10.1% (skat. 3.8. tabulu), kas darbojas kā saistviela. Tas dod cerību, ka mehāniskās īpašības saglabāsies arī pēc šī parauga aktivācijas ar pārkarētu ūdens tvaiku.

3.6.3. Granulveida aktivētās ogles

Lai pārbaudītu GAO adsorbcijas īpašību, noberzuma un tilpumsvara atkarību no hidrotermiskās apstrādes apstākļiem un frakcionālā sastāva, aktivācijas parametrus izvēlējās, balstoties uz 3.5. sadaļā veiktajiem pētījumiem: aktivācijas temperatūra 850°C, laiks 90 minūtes un tvaika – ogles attiecība 3:1. Sadaļās 3.6.1. un 3.6.2. jau izklāstīts, kā frakcionālais sastāvs un hidrotermiskās apstrādes ilgums ietekmē granulu mehāniskās īpašības. Jo mazāki daļiņu izmēri, jo labākas gan nekarbonizētu, gan karbonizētu granulu mehāniskās īpašības. Vislabākās mehāniskās īpašības uzrādīja ogles, kas iegūtas no MK 2, kurai nav atsijāti smalkumi – 2₁, 2₂ un 2₄ (3.19. tabula).



* Pēc hidrotermiskās apstrādes šķelda malta caur dzirnavās caur 2 mm sietu.

3.7. att. Kopējais un mikroporu tilpums atkarībā no hidrotermiskās apstrādes laika un frakcionālā sastāva

3.7. att. redzams, ka pēc aktivācijas kopējais poru tilpums lielāks ir paraugiem, kas pirms granulēšanas hidrotermiski apstrādāti 1 h. Šo GAO kopējais poru tilpums ir lielāks nekā atsauces AO, kas eksperimentāli pagatavotas no kokosriekstu čaumalām (Kokoss) tādos pašos apstākļos. Kontroles neaktivētām ogļu paraugam kopējais poru tilpums ir niecīgs un

mikroporu tam nav vispār. Viens no promocijas darba uzdevumiem ir iegūt mikroporainas GAO, kas paredzētas gāzveida piesārņojuma uztveršanai. Tādēļ mikroporu tilpums ir viens no svarīgākajiem rādītājiem. Redzams, ka GAO, kas iegūtas no kokosriekstu čaumalām, mikroporu tilpums ir visaugstākais, sasniedzot pat 500 mm³/g, bet GAO, kas iegūtas no modificētas BA koksnes, tas ir mazāks (300 – 380 mm³/g). Mikroporu saturs ziņā izceļas GAO, kas iegūtas no hidrotermiski apstrādātas šķeldas, kas pirms granulēšanas malta dzirnavās caur 2 mm sietu.

Svarīgs GAO rādītājs ir ne tikai to adsorbcijas spēja, bet arī tilpumsvars un noberzums, kas zināmā mērā nosaka galaprodukta vērtību. 3.20. tabulā redzams, ka šie abi lielumi augstāki ir GAO paraugiem, kas iegūti no MK ar 2 h priekšapstrādi (2₁ – 2₄). Arī GAO iznākums šiem paraugiem ir augstāks.

3.20. tabula

No karbonizētām MK granulām un kokosriekstu čaumalām pagatavotu GAO īpašības

| Apzīmējums* | Daļiņu izmērs pirms modificēšanas, mm | Aktivēto ogļu raksturojums | | | |
|-----------------------|---------------------------------------|----------------------------|----------------------|--------------------------------------|--------------|
| | | Iznākums, %*** | Tilpumsvars, g/l**** | Adsorbcija pēc I ₂ , mg/g | Noberzums, % |
| 1 ₁ | Šķeldas** | 14.8 | 0.389 | 1069 | 32.4 |
| 1 ₂ | 0.63-2.00 | 14.7 | 0.391 | 1085 | 20.1 |
| 1 ₃ | ≤ 0.63 | 14.1 | 0.357 | 1001 | 39.3 |
| 1 ₄ | ≤ 2.00 | 13.5 | 0.357 | 918 | 20.8 |
| 2 ₁ | Šķeldas** | 20.3 | 0.438 | 1028 | 11.7 |
| 2 ₂ | 0.63-2.00 | 21.2 | 0.480 | 945 | 7.3 |
| 2 ₃ | ≤ 0.63 | 18.6 | 0.449 | 760 | 10.3 |
| 2 ₄ | ≤ 2.00 | 13.2 | 0.455 | 829 | 15.8 |
| Kokosriekstu čaumalas | - | 15.9 | 0.484 | 928 | 4.8 |

* Apzīmējumu atšifrējumus skatīt 3.8. tabulā.

** Pēc modificēšanas paraugs malts dzirnavās caur 2 mm sietu, nesijāts.

*** Rēķināts uz a.s. MK granulū vai kokosriekstu čaumalu masu.

**** Noteikts paraugiem ar frakcionālo sastāvu 1 – 3 mm.

Neskatoties uz to, ka GAO, kas iegūtas no MK, kas apstrādāta 1 stundu, ir ar lielāku kopējo poru tilpumu, labāka izejviela blīvu un mehāniski izturīgu mikroporainu adsorbentu iegūšanai ir 2 stundas hidrotermiski apstrādāta BA koksne (MK 2). 3.20. tabulā redzams, ka noberzums, salīdzinot ar GAO paraugu, kas iegūts no kokosriekstu čaumalām – 4.8%, MK

granulām ir stipri lielāks, ja hidrotermiskās apstrādes ilgums bijis 1 stundu, sasniedzot pat 39.3%. Starp MK paraugiem vismazākais noberzums (7.3%) ir paraugam 2₂, kas iegūts, granulējot MK ar fracionālo sastāvu 0.63 – 2.00 mm. Tam ir arī vislielākais iznākums un tilpumsvars. MK paraugam 2₁ ir saglabāta augsta adsorbcijas spēja pēc Joda (1028 mg/g) pie salīdzinoši zema noberzuma. Jau iepriekšējās sadaļās minēju, ka hidrotermiski apstrādāta šķelda ir enerģētiski izdevīgāka. Pēc malšanas tai ir optimāls fracionālais sastāvs un karstā ūdenī šķīstošo vielu saturs, lai iegūtu blīvas un mehāniski izturīgas granulas. Tādēļ tālākajās promocijas darba sadaļās izpētīs iespēju uzlabot tieši MK 2₁ parauga tehnoloģiskās īpašības, optimizējot granulēšanas procesu.

3.7. Granulēšanas procesa optimizācija augstvērtīgu adsorbentu ieguvei

Strādājot ar MK secināts, ka liela nozīme ir izejmateriāla relatīvajam mitrumam pirms granulēšanas. Izejmateriālā esošais ūdens darbojas gan kā sava veida saistviela, gan kā smērviena. Ūdens palielina kontaktpvirsmu starp daļiņām un līdz ar to palīdz veidoties stiprākiem Van der Valsa spēkiem. Ja materiāls satur ūdenī šķīstošās vielas, tad jo īpaši tas piedalās granulu veidošanās procesā. Kā jau literatūras apskatā 1.8.1. sadaļā aprakstīts, augstas kvalitātes skuju koksnes skaidu granulas var pagatavot, ja izejmateriāla relatīvais mitrums ir robežās ir no 6 – 12% [84]. Hidrotermiski apstrādāta BA koksne tomēr atšķiras no parastas koksnes, tādēļ, lai uzlabotu granulveida adsorbentu kvalitāti, izpētīja izejas relatīvā mitruma ietekmi uz iegūto granulu īpašībām. Rezultāti apkopoti 3.21. tabulā.

3.21. tabula

Granulēšanas kvalitātes rādītāji atkarībā no MK mitruma pirms granulēšanas

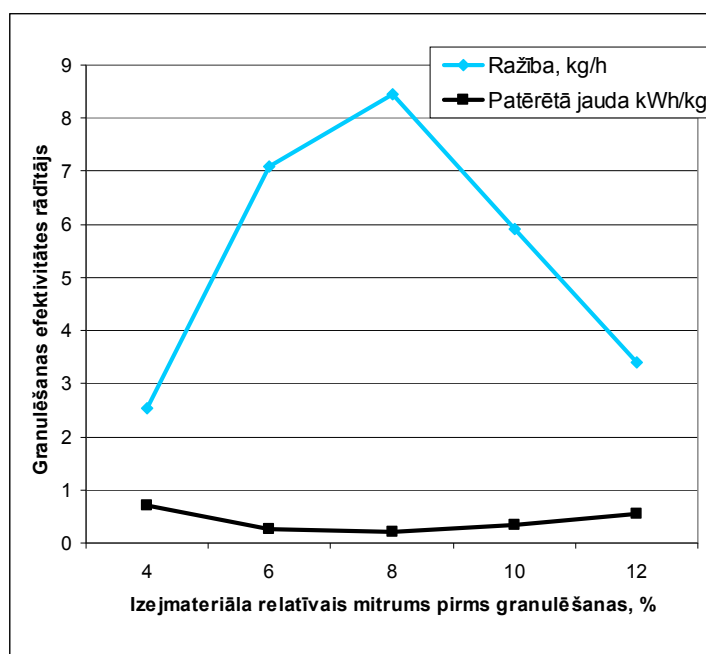
| Mitrums pirms granulēšanas | 4% | 6% | 8% | 10% | 12% |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Kvalitātes rādītājs | | | | | |
| Granulu iznākums, %* | 88.1 | 92.9 | 95.9 | 92.2 | 88.4 |
| Tilpumsvars, g/l | 753 | 760 | 758 | 740 | 726 |
| Blīvums, g/cm ³ | 1.329 | 1.355 | 1.345 | 1.362 | 1.375 |
| Ražība, kg/h* | 2.54 | 7.1 | 8.45 | 5.9 | 3.4 |
| Patērētā jauda, kW/kg* | 0.70 | 0.27 | 0.21 | 0.34 | 0.55 |
| Cietība, kG | 52 ± 8 | 58 ± 4 | 57 ± 4 | 54 ± 8 | 46 ± 6 |

* Rēķināts uz a.s. masu granulām, kas pēc granulēšanas izsijātas caur 3 mm sietu.

Izejmateriāla mitrums pirms granulēšanas daudz neietekmē tilpumsvara vērtību – tas ir pietiekoši augsts pie visiem mitruma saturiem – virs 700 g/l (pēc pieredzes zināms, ka skuju koku skaidu granulu tilpumsvars parasti ir robežās no 550 - 670 g/l). Nedaudz zemāks tilpumsvars ir granulām, kas iegūtas no MK ar sākuma relatīvo mitruma saturu 12%. Savukārt šķietamais blīvums mazāks ir granulām, kas iegūtas no MK ar sākuma relatīvo mitruma saturu 4% (skat. 3.21. tabulu). Granulas blīvums ir 1.328 g/cm³, kas ir ļoti augsts, salīdzinot ar citiem granulētiem biomasas materiāliem (skuju koku skaidu granulu blīvums parasti ir robežās no 1.0 – 1.2 g/cm³).

Ļoti svarīgs granulēšanas procesa rādītājs ir iegūto granulu iznākums pēc granulēšanas. 3.21. tabulā redzams, ka lielāks iznākums ir granulām, kas iegūtas no MK ar relatīvo mitrumu pirms granulēšanas no 6 līdz 10% (92.2 – 95.9%).

Visaugstākās un stabilākās mehāniskās cietības vērtības uzrāda granulas, kas iegūtas no MK ar relatīvo mitrumu 6% un 8%, attiecīgi, 58 un 57 kG. Pie šiem mitruma saturiem arī rezultātu izkliede ir uz pusi mazāka kā citiem tuvākajiem rezultātiem, kas nozīmē, ka granulas veidojušās vienmērīgāk (skat. 3.21. tabulu).



3.8. att. Granulatora ražība un patērētā jauda atkarībā no izejmateriāla relatīvā mitruma pirms granulēšanas

Izejmateriāla relatīvais mitrums ļoti ietekmē arī granulēšanas procesa ražību un patērēto jaudu. Jāatzīmē gan, ka MK granulēšanas ražība un patērētā jauda attiecās uz konkrēto granulatoru un šo lielumu salīdzināšana ir relatīva, bet tendences, domājams, saglabātos arī rūpnieciska mēroga granulatoros. 3.21. tabulā un 3.8. att. redzams, ka konkrētā granulatorā ražība, rēķinot uz a.s. granulu masu, savu maksimumu sasniedz pie izejmateriāla relatīvā mitruma 8% - 8.45 kg/h, nedaudz mazāka ražība ir pie 6% mitruma – 7.10 kg/h, bet vismazākā ražība ir pie relatīvā mitruma saturiem 4 un 12%.

Lai saražotu 1 kg absolūti sausu MK granulu, granulatora patērētā jauda krietni atšķiras atkarībā no relatīvā mitruma pirms granulēšanas. Ja pie 4 un 12% mitruma tā sasniedz attiecīgi 0.70 un 0.55 kW/kg, tad pie 8% mitruma tā ir tikai 0.21 kW/kg (3.21. tabula un 3.8. att.).

No tā var secināt, ka optimālais MK relatīvā mitruma saturs, lai iegūtu kvalitatīvas granulas, ir robežās no 6 līdz 8%, bet apmierinošas granulas izdodas pagatavot arī, ja mitruma saturs pirms granulēšanas ir 4 un 10%. Lielāks mitruma saturs par 10% ir nevēlams – samazinās gan granulu iznākums, gan mehāniskā izturība. No enerģētiskā viedokļa vislabākais mitruma saturs pirms granulēšanas ir 8% (vislielākā ražība un vismazākā patērētā jauda), bet arī 6% un 10% uzrāda apmierinošus rezultātus. Mitruma ietekme uz granulu īpašībām jāpēta arī pēc karbonizācijas un aktivācijas, jo mērķa produkts ir mehāniski izturīgas AO.

3.22. tabula

Karbonizētu MK granulu tehnoloģiskie rādītāji

| Mitrums pirms granulēšanas Kvalitātes rādītājs | 4% | 6% | 8% | 10% | 12% |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| Pelnu saturs, %* | 3.02 | 2.15 | 2.65 | 2.35 | 2.2 |
| Gaistvielas, %* | 7.03 | 6.2 | 8.0 | 5.6 | 6.45 |
| Negaistošais ogleklis, %* | 89.95 | 91.65 | 89.35 | 92.05 | 91.35 |
| Karbonizācijas iznākums, %* | 36.9 | 36.5 | 37.2 | 36.9 | 36.5 |
| Tilpumsvars, g/l** | 570 | 605 | 596 | 602 | 597 |
| Granulu blīvums, g/cm ³ | 1.161 | 1.160 | 1.157 | 1.144 | 1.107 |
| Cietība, kG | 18 ± 4 | 22 ± 4 | 23 ± 3 | 20 ± 3 | 16 ± 4 |

* Rēķināts uz a.s. MK granulu masu.

** Noteikts paraugam ar frakcionālo sastāvu 1 – 3 mm.

Granulu izturības ziņā tendence saglabājās arī pēc pārroģlošanas. Vislielākā cietība ir ogļēm, kas iegūtas no MK ar sākuma relatīvo mitrumu 6 un 8%, attiecīgi 22 un 23 kG (skat. 3.22. tabulu). Vadoties no šī fakta, var piekrist iepriekšējiem secinājumiem, ka optimālais MK relatīvā mitruma saturs, lai iegūtu kvalitatīvas granulas, ir 6 – 8%, bet apmierinošas granulas iznāk arī, ja mitruma saturs pirms granulēšanas ir 10%.

Lielāks relatīvā mitruma saturs par 10% un mazāks par 6 % ir nevēlams – samazinās gan granulu tilpumsvars, gan cietība. Eksperimentējot ar MK relatīvā mitruma saturu, ir izdevies iegūt izejmateriālu AO izgatavošanai, kas ir tuvs atsauces parauga kokosriekstu čaumalu AO tilpumsvara līmenim (skat. 3.22. tabulu), kas ir 609 g/l. Vēl jāpēta, kā karbonizācijas beigu temperatūra un mitrums pirms granulēšanas iespaido gala produkta - GAO - adsorbcijas spēju un mehāniskās īpašības.

Eksperimentējot ar MK relatīvā mitruma saturu, ir izdevies iegūt izejmateriālu AO izgatavošanai, kas ir tuvs kontroles parauga kokosriekstu čaumalu ogļu līmenim (skat. 3.23. tabulu). Noberzums paraugiem sasniedzis un pat pārsniedzis kokosriekstu AO līmeni, kas ir 4.8%. Pēc aktivācijas vismazākā noberzuma vērtība – 4.3% ir AO paraugiem, kas iegūti no granulām, kuras izgatavotas, granulējot MK ar relatīvo mitrumu 10%. Šim paraugam ir arī vislielākais tilpumsvars – 457 g/l.

3.23. tabula

Aktivēto ogļu mehāniskās īpašības atkarībā no relatīvā mitruma satura pirms granulēšanas

| Nr. p.k. | Relatīvais mitrums pirms granulēšanas, % | Iznākums, % * | Tilpumsvars g/l ** | Pelnu saturs, % | Noberzums, % |
|----------|--|---------------|--------------------|-----------------|--------------|
| 1. | 4 | 18.1 | 399 | 6.29 | 6.8 |
| 2. | 6 | 20.3 | 436 | 4.43 | 5.3 |
| 3. | 8 | 20.2 | 438 | 5.31 | 6.0 |
| 4. | 10 | 20.9 | 457 | 4.45 | 4.3 |
| 5. | 12 | 20.8 | 439 | 4.35 | 4.9 |

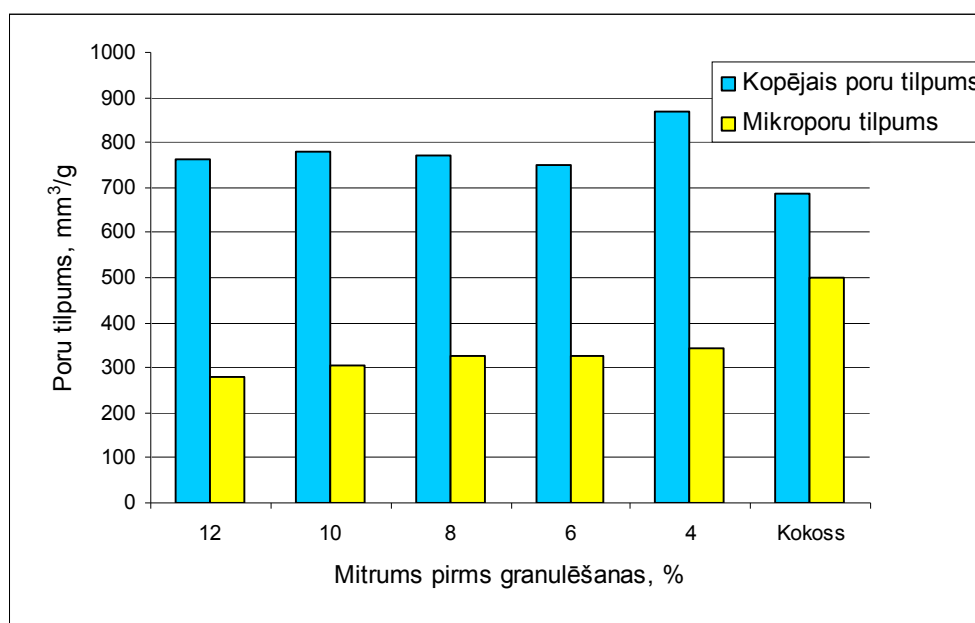
* Rēķināts uz a.s. MK granulu masu.

** Noteikts paraugam ar frakcionālo sastāvu 0.63 – 3 mm.

Vissliktākos rezultātus uzrāda AO, kas iegūtas no MK granulām, kuras izgatavotas, granulējot izejmateriālu ar relatīvo mitrumu 4%. Acīmredzot mitruma saturs izejvielā nav

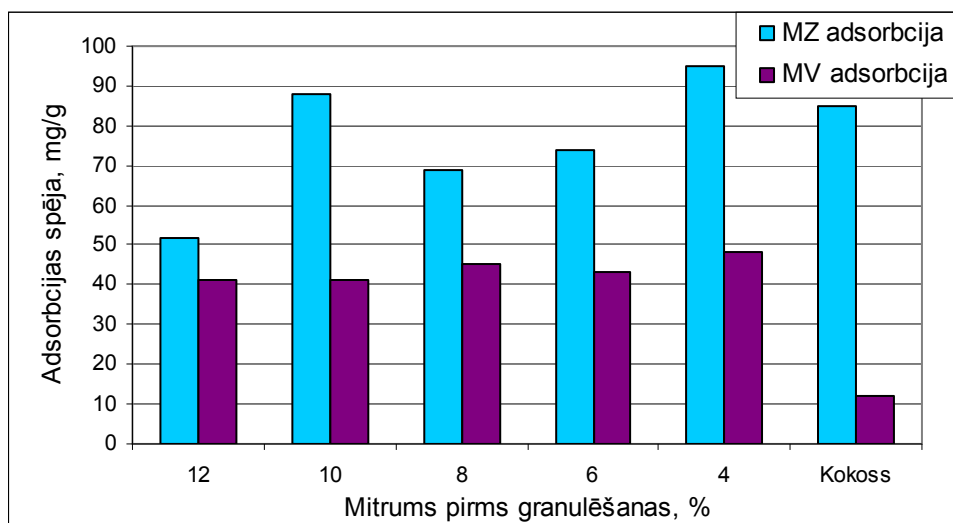
pietiekošs, lai granulēšanas procesā izveidotos monolīta un stabila struktūra. Tā ir irdena un trausla. Pārējiem paraugiem ir apmierinošas mehāniskās īpašības un iznākums.

Adsorbcijas īpašības atkarībā no MK relatīvā mitruma satura pirms granulēšanas visiem paraugiem ir aptuveni vienādas. Visaugstāko kopējo poru tilpumu uzrāda no mehānisko īpašību viedokļa izbrāķētās AO, kas iegūtas no MK granulām, kuras izgatavotas, granulējot izejmateriālu ar relatīvo mitrumu 4% (skat. 3.9. att.). Lielā adsorbcijas spēja šim paraugam radusies izdegšanas rezultātā, kad pārkarsēts ūdens tvaiks izreaģējis ar virsmas oglekli. Šādā gadījumā pirmās izdeg nestabilās struktūras un AO paraugi kļūst irdenāki un trauslāki.



3.9. att. Kopējais un mikroporu tilpums atkarībā no mitruma satura pirms granulēšanas

Visiem AO paraugiem kopējais poru tilpums ir lielāks nekā no kokosriekstu čaumalām iegūtajam paraugam pie vienādiem aktivācijas apstākļiem ($T = 850 \pm 10^{\circ}\text{C}$, ūdens tvaika: oglekļa attiecība – 3:1 un aktivācijas laiks - 90 minūtes). Kokosriekstu čaumalu AO vairāk raksturīgas ir mikroporas, tādēļ tām ir maza adsorbcijas spēja pēc metilvioletā (MV), kas rāda makroporu esamību paraugā (3.10. att.). Mezoporu daudzumu raksturo adsorbcijas spēja pēc metilēnzilā (MZ).

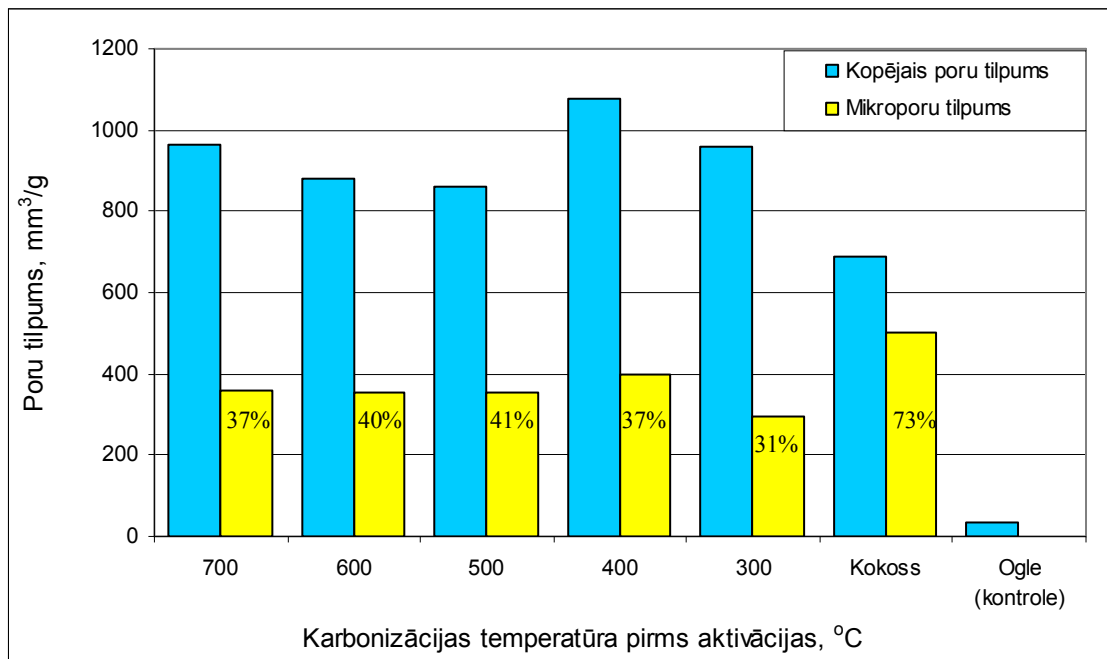


3.10. att. Adsorbcijas spēja pēc metilēnzilā (MZ) un metilvioletā (MV) atkarībā no MK mitruma satura pirms granulēšanas

Adsorbcijas procesā makroporas darbojas kā transporta kanāli un nodrošina ātrāku piesārņojošās vielas piesaistīšanos adsorbentam. Šis rādītājs paraugiem īpaši neatšķiras un ir robežās no 41 – 48 mg/g. Krasākas atšķirības novēro mezoporu rādītājam – adsorbcijas spējai pēc MZ. Labākus rezultātus uzrāda paraugs, kurš iegūts, granulējot MK ar relatīvo mitrumu 4%, attiecīgi 95 mg/g. Šim paraugam bija arī lielākais kopējo poru tilpums. Nākamais augstākais rādītājs pēc MZ ir AO, kas iegūtas, granulējot MK ar relatīvo mitrumu 10%. Šim paraugam ir vislabākās mehāniskās īpašības, tādēļ par optimālo relatīvā mitruma saturu pirms granulēšanas ir izvēlēts tieši 10%.

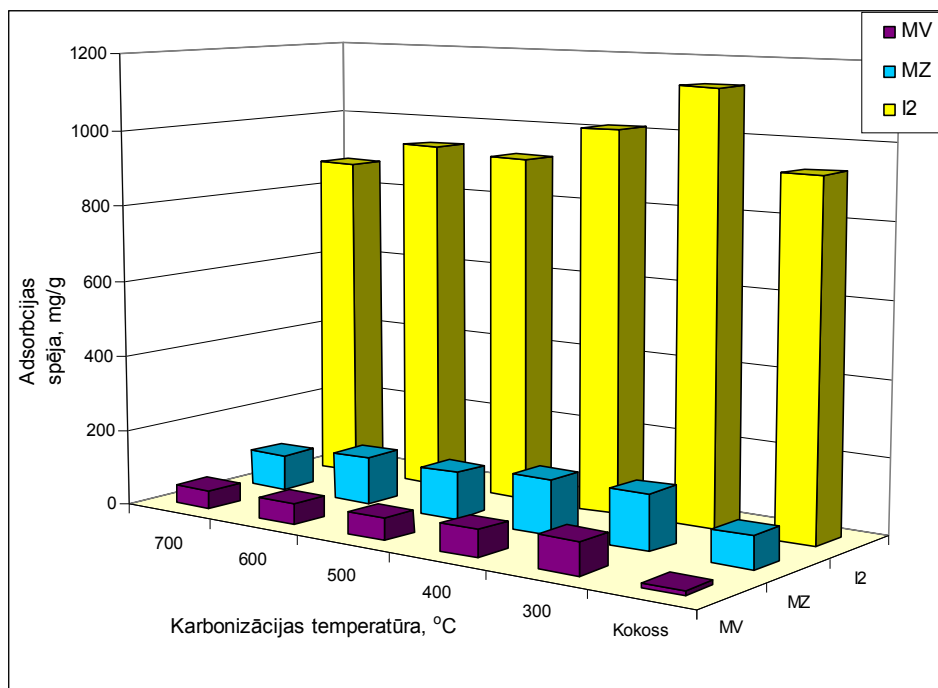
3.8. Adsorbcijas spēja atkarībā no karbonizācijas beigu temperatūras

Jau sadaļā 3.4.2. noskaidrots, ka optimālā karbonizācijas temperatūra ir 600°C. Pēc aktivācijas ar pārkarsētu ūdens tvaiku (temperatūra 850 °C, ilgums 90 min, tvaika – ogles attiecība 3 : 1) iegūtās AO ir ar vislielāko tilpumsvaru un visaugstāko ogļu iznākumu no a.s. MK masas (skat. 3.14. tabulu). Novērtējot AO adsorbcijas spēju, tad no visām karbonizācijas beigu temperatūrām tieši pēc 500 un 600°C iegūst adsorbentu ar viszemāko kopējo poru tilpumu (skat. 3.11. att.).



3.11. att. Kopējais un mikroporu tilpums atkarībā no karbonizācijas beigu temperatūras (procentos attēlots mikroporu saturs no kopējā poru tilpuma)

Karbonizētiem paraugiem (kontrolē) kopējais poru tilpums ir niecīgs – 32.9 mm³/g, bet mikroporu tam nav vispār (skat. 3.11. att.). Pēc pārņemtu MK granulu aktivācijas ar pārkarsētu ūdens tvaiku kopējais poru tilpums palielinās pat 30 reizes un pie karbonizācijas beigu temperatūras 400°C tas sasniedz 1078 mm³/g, bet mikroporu tilpums sastāda 37% (398 mm³/g). Salīdzinot ar AO, kas pie tādiem pašiem apstākļiem iegūtas no kokosriekstu čaumalām, kopējais poru tilpums visiem MK granulu paraugiem ir ievērojami augstāks. Gāzes fāzes GAO raksturojas ar augstu mikroporu tilpumu, bet pārējās poras (mezoporas un makroporas) pilda tikai transporta funkcijas. Tādēļ svarīga ir mikroporu attiecība pret kopējo poru tilpumu, kas kokosriekstu čaumalām ir 73%. GAO, kas iegūtas no MK granulām, nesatur vairāk par 41% mikroporu no kopējā poru tilpuma. Pēc šī rādītāja labākas īpašības uzrāda paraugi, kas pirms aktivācijas karbonizēti līdz beigu temperatūrai 500 un 600°C.

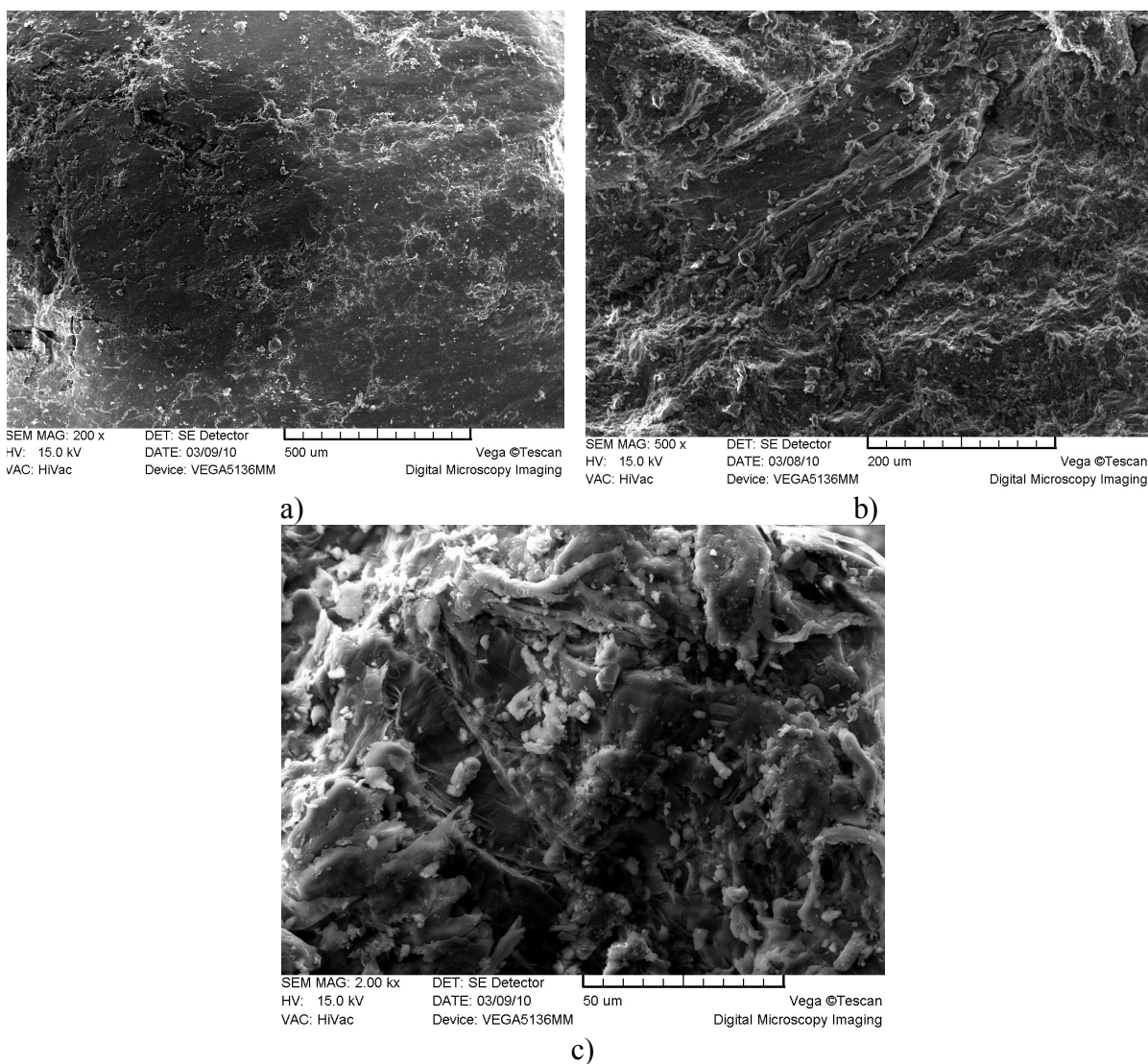


3.12. att. Adsorbcijas spējas pēc joda (I2), metilēnzilā (MZ) un metilviolētā (MV) atkarībā no karbonizācijas beigu temperatūras

Adsorbcijas spēja pēc MV diezgan atšķiras atkarībā no karbonizācijas beigu temperatūras. Sakarība vērojama 3.12 attēlā - jo zemāka beigu temperatūra, jo augstāka adsorbcijas spēja pēc MV. Pie karbonizācijas beigu temperatūras 300°C – 85 mg/g, bet vismazākā ir pie 700°C – 49 mg/g. Adsorbcijas spēja pēc MZ uzrāda tādas pašas tendences, attiecīgi pie 300°C – 147 mg/g, pie 700°C – 93 mg/g. Adsorbcijas spēja pēc joda (I2) raksturo adsorbenta mikroporainumu. Šis rādītājs visaugstākais ir paraugiem, kas iegūti pie zemākas karbonizācijas beigu temperatūras. Šī adsorbcijas spēja ir augstāka MK paraugiem (pie 300°C – 1130 mg/g) nekā paraugiem, kas iegūti no kokosriekstu čaumalām (928 mg/g). Šīs atšķirības norāda uz to, ka adsorbcijas spēju ir iespējams regulēt, mainot karbonizācijas beigu temperatūru. Promocijas darba galvenais uzdevums ir iegūt blīvus un mehāniski stiprus adsorbentus, kas pēc stiprības būtu līdzvērtīgi GAO, kas pagatavotas no kokosriekstu čaumalām. Tādēļ ir skaidrs, ka iepriekš izvēlētā karbonizācijas beigu temperatūra 600°C ir pareiza, jo arī pēc aktivācijas ar pārkarsētu ūdens tvaiku iegūtie granulveida sorbenti ir ar lielāku tilpumsvaru un arī iznākums ir visaugstākais (skat. 3.14. tabulu).

3.9. Virsmas struktūras pētījumi ar skenējošo elektronu mikroskopu

Skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) izmanto, lai izpētītu materiālu virsmas struktūras īpatnības makrolīmenī. Promocijas darba mērķis ir iegūt blīvas un mehāniski izturīgas GAO, un par materiāla blīvumu var spriest arī pēc virsmas viendabīguma, tādēļ, lai izpētītu izejmateriālu (MK granulu), starpproduktu (ogles) un produktu (GAO) virsmu, tika izmantots SEM.

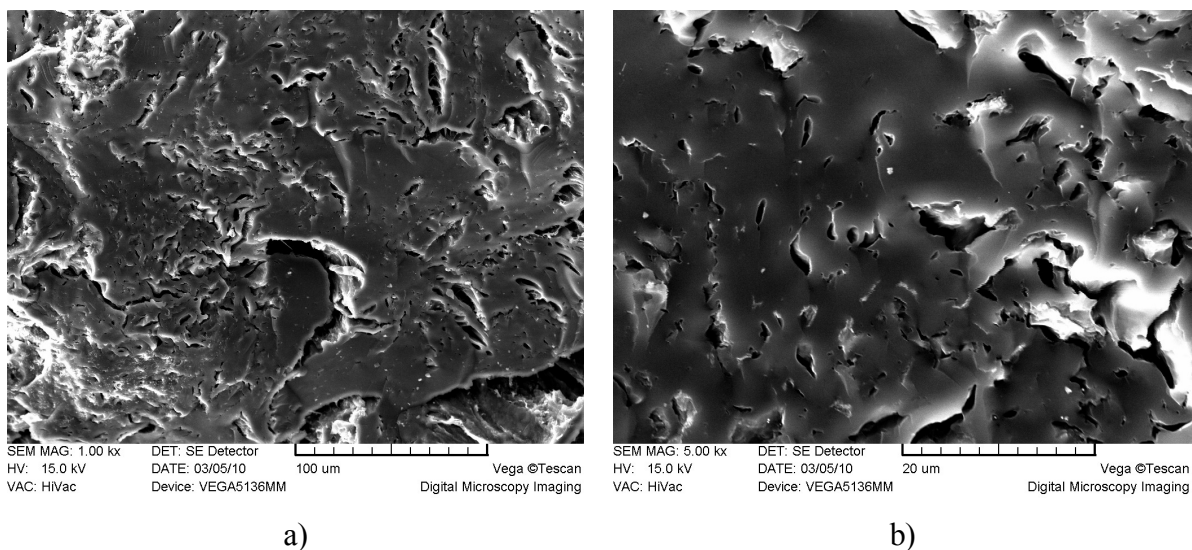


3.13. att. MK granulu virsmas uzņēmums ar SEM palielinājumā: a) 200; b) 500 un c) 2000 reizes

Kā redzams MK granulu (skat. 3.13. att. (a) un (b)) virsmas uzņēmumos, tad pēc granulēšanas ir izveidojusies blīva struktūra. Vietām tā ir ar defektiem – slāņveida plaisām un

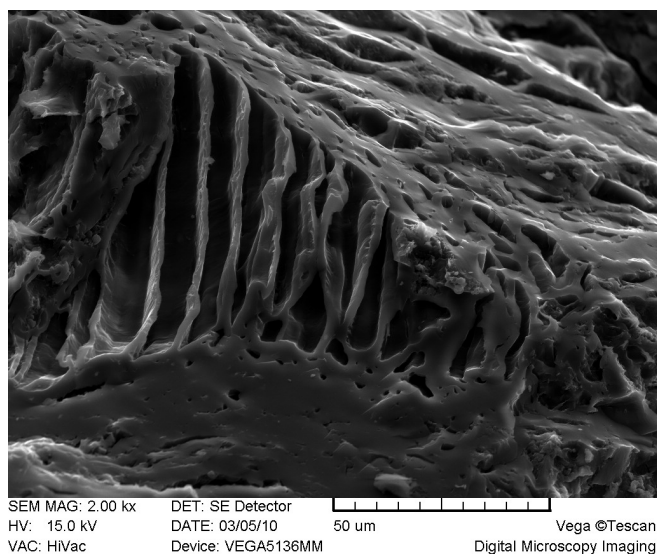
ieslēgtiem tukšumiem, kas izveidojušies granulēšanas procesā vai pēc tam, MK granulām atdziestot. Vēl lielākā palielinājumā dažās vietās redzams, ka izturīgākās koksnes šķiedras pēc hidrotermiskās apstrādes un granulēšanas ir saglabājušās neskartas (3.13. att. (c)). Šīs šķiedras granulas veidošanās procesā darbojas kā matrica pildvielā, ko savukārt veido vienā masā sajaukušies hidrotermiskās apstrādes rezultātā izdalījušies mazmolekulārie savienojumi un smalkās daļiņas. Šī masa pēc granulēšanas un atdzesēšanas kļūst termoplastiska. Smalkās daļiņas palielina kontaktvirsmu ķīmiskajām reakcijām, kas notiek granulēšanas procesa laikā, kā rezultātā izveidojas blīvāka MK granulas ogļu struktūra.

Pēc karbonizācijas aina ir izmainījies. 3.14. att. (a) uzņēmumā redzams, ka, salīdzinot ar nekarbonizētu paraugu virsmu, karbonizētiem paraugiem tā vairs nav tik graudaina. Virsma ir viendabīgāka, kas nozīmē, ka paaugstinātā temperatūrā bezskābekļa vidē notiek pildvielas un matricas sakušana, kas padara struktūru vēl blīvāku. Pa visu paraugu redzamas arī lielākas un mazākas spraugas – makroporas, kuras izveidojušās karbonizācijas procesā, laužoties no centra uz perifēriju pirolīzes tvaiku-gāzu maisījumam.



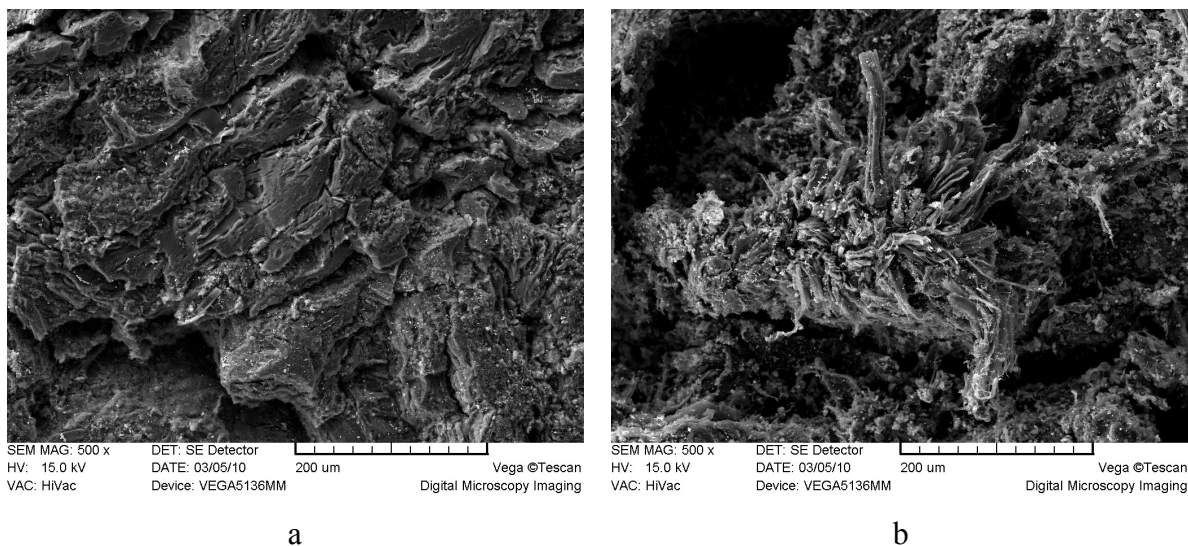
3.14. att. Karbonizētu MK granulu virsmas uzņēmums ar SEM palielinājumā: a) 1000 un b) 5000 reizes

Pēc pārogļošanas izveidojas primārā ogļu struktūra, ko veido dažāda izmēra poras un tukšumi. Lielākā palielinājumā uz virsmas redzamas lielākās poras, daudzas mazākās ir aizkoksējušās ar darvām un nav redzamas (skat. 3.14. att. (b)). Aktivācijas laikā, aktivācijas aģentam iedarbojoties uz ogles virsmu, mazākās poras atbrīvojas un izveidojas t.s. sekundārā ogļu struktūra. Lielākās makroporas aktivācijas laikā kalpo kā lieliski transporta kanāli, pa kuriem aktivācijas aģents piekļūst ne tikai virsmai, bet arī iekšējiem GAO struktūras slāņiem.



3.15. att. Karbonizētu MK granulu virsmas uzņēmums ar SEM 2000 reižu palielinājumā

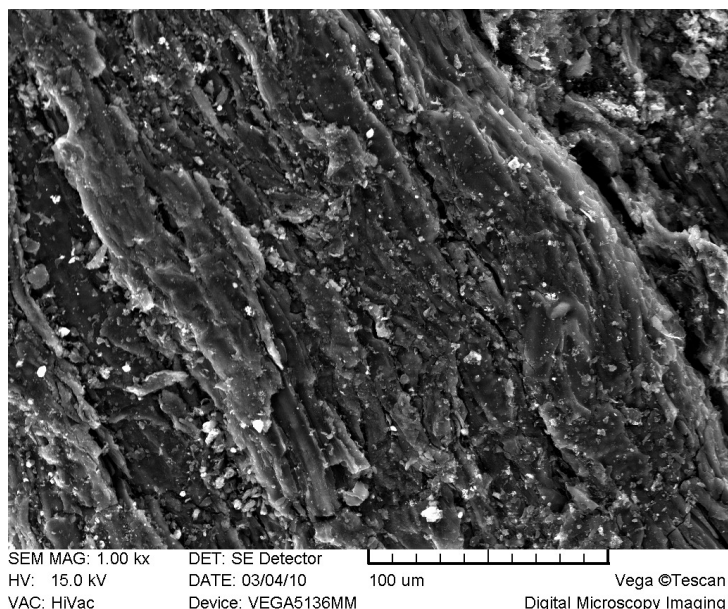
3.15. att. pēc MK granulu karbonizācijas ir skaidri redzami neskarto izejas BA koksnes šķiedru uzbūves elementi – trauki, kas ieslēgti monolītajā masā. Trauki veido papildus spraugas un tukšumus, kas arī darbojas kā transporta kanāli.



3.16. att. GAO virsmas uzņēmumi ar SEM 500 reižu palielinājumā

SEM iegūtajos attēlos GAO paraugiem (skat. 6. att. (a)) struktūra ir irdena, jo izdegšanas rezultātā atbrīvojušies gan primārā struktūra, gan izveidojušies jauna sekundārā struktūra. Sekundāro struktūru veido mazākās poras – mikro- un mezoporas, kuras ar SEM nav iespējams saskatīt. Par šīm porām var spriest pēc adsorbcijas spējas un sorbtometra rezultātiem. 3.16. att. (b) uzņēmumā redzams, ka pēc aktivācijas arī ir saglabājušies izejas

koksnes šķiedras struktūras elementi, kas MK granulās pildījušas matricas lomu, bet AO paraugos tās vairs tik lielu lomu nespēlē. Lielākā palielinājumā 3.17. att. redzams, ka AO struktūras blīvumu nodrošina tieši granulēšanas un pēc tam karbonizācijas laikā izveidojušies sakusušie monolītie bloki.



3.17. att. GAO virsmas uzņēmums ar SEM 1000 reižu palielinājumā

Neskatoties uz to, ka pēc aktivācijas ir palielinājies gan poru tilpums, gan virsmas laukums, iegūtā granula joprojām ir mehāniski izturīga. AO struktūra ir pietiekoši blīva, lai to varētu pieskaitīt pie augstvērtīga gāzveida vides adsorbenta.

3.10. Tehnoloģiskās izpētes progress un iegūto aktivēto ogļu raksturojums

Lai no mazvērtīgās un ātraudzīgās BA koksnes iegūtu augstvērtīgu sorbentu, promocijas darba ietvaros ir izvēlētas sekojošas iekārtas un parametri:

- a) hidrotermiskās apstrādes iekārta – pilotautoklāvs;
- b) hidrotermiskās apstrādes ilgums pie 180°C – 2 stundas;
- c) granulatora tips – plakanās matricas granulators;
- d) MK fracionālais sastāvs pirms granulēšanas – modificēta baltalkšņa koksnes šķelda, kas pēc tam malta caur 2 mm sietu un nesijāta;
- e) karbonizācijas beigu temperatūra 600°C;
- f) MK mitrums pirms granulēšanas 8 – 10%;
- g) aktivācijas temperatūra 850°C;

- h) aktivācijas ilgums 90 min;
- i) tvaika – ogles attiecība 3 : 1.

Izvēloties hidrotermiskās apstrādes iekārtu ņemts vērā gan ekoloģiskais aspekts – apkārtējās vides piesārņojums, gan arī iegūtās MK kvalitāte tālākai pārstrādei. Izvēlēta pilotiekārta - autoklāvs, kas paredzēts koksnes termiskai apstrādei ar lēnu dzesēšanu. Šajā iekārtā iegūtā MK ir pietiekami sausa (nav nepieciešama žāvēšana), kas piemērota tālākai malšanai un granulēšanai. Patērētais ūdens daudzums tvaika vides nodrošināšanai nepārsniedz 0.5 – 0.6 kg uz kg a.s. MK, kas nozīmē, ka arī radušos notekūdeņu daudzums ir minimāls. Šī iekārta ir viegli apkalpojama un tajā ir iespējams hidrotermiski apstrādāt tehnoloģisko šķeldu, kuras malšana pēc modificēšanas patērē 3 reizes mazāku enerģijas daudzumu nekā maļot šķeldas ar mitruma saturu 12 – 14%.

Granulatora tipa izvēli noteica plakanās matricas granulatora pārliecinoši labākie rādītāji (iegūto granulu iznākums, mehāniskā izturība un tilpumsvars). Tas izvēlēts par piemērotāku MK granulēšanai. Izvēloties hidrotermiskās apstrādes procesa ilgumu, vērā ņemta gan plakanās matricas granulatorā iegūto, gan pēc tam karbonizēto un GAO granulu kvalitātes rādītāji.

3.24. tabula

GAO īpašības, kas pagatavotas no MK un kokosriekstu čaumalām

| Kvalitātes rādītāji | Izejviela | | | | | |
|---|----------------|----------------|---------------------|-------------------|--------------------|--------------------------|
| | MK | | | | | Kokosriekstu čaumalas |
| | 1 ₁ | 2 ₁ | 2 ₁ -600 | 2 ₁ -8 | 2 ₁ -10 | |
| BET virsmas laukums, m ² /g | 1171.1 | 950.3 | 1162 | 1054 | 1069.6 | 1390 |
| Kopējais poru tilpums, mm ³ /g | 781.7 | 669.5 | 686.5 | 772.4 | 780.9 | 686 |
| Mikroporu tilpums, mm ³ /g | 382.1 | 298.5 | 353.3 | 325.3 | 304.1 | 500 |
| Ads. pēc I ₂ , mg/g | 1069 | 1028 | 937 | 942 | 973 | 928 |
| Ads. pēc MZ, mg/g | 101 | 116 | 125 | 69 | 88 | 85 |
| Ads. pēc MV, mg/g | 68 | 48 | 54 | 45 | 41 | 12 |
| Noberzums, % | 32.4 | 11.7 | 11.0 | 6.0 | 4.3 | 4.8 |
| Tilpumsvars, g/l | 389 | 405 | 422 | 438 | 457 | 488 |
| Pelnu saturs, % | 6.8 | 7.8 | 6.0 | 5.3 | 4.5 | 2.1 |
| Iznākums, % | 14.8 | 17.4 | 18.2 | 20.2 | 20.9 | 15.9 |

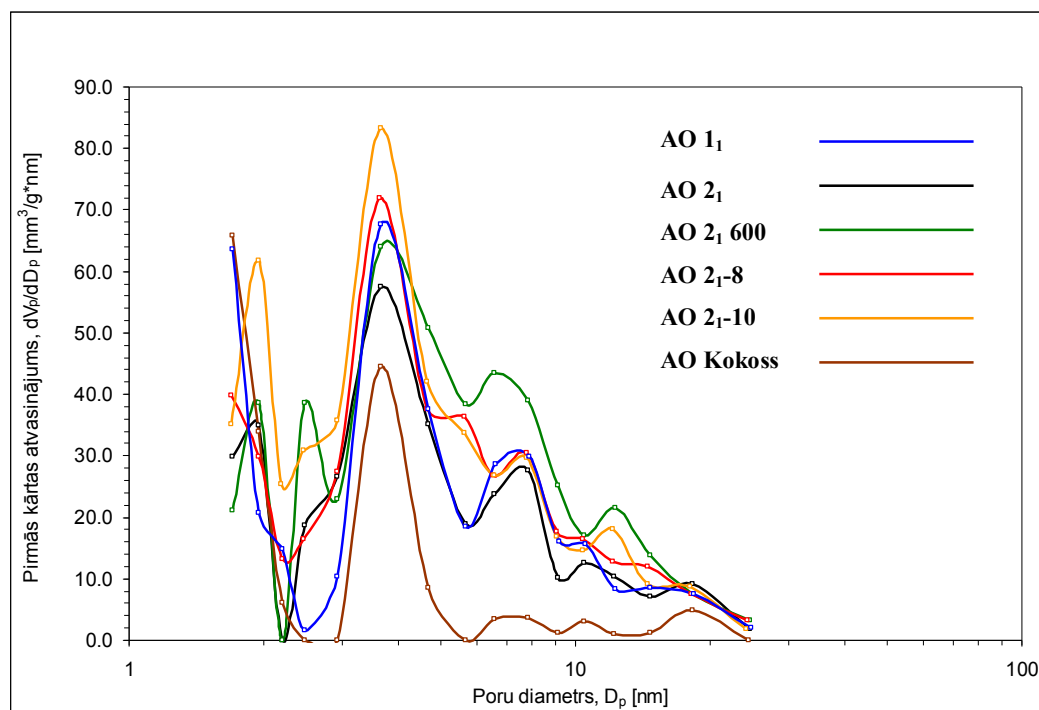
Neskatoties uz to, ka AO, kas iegūtas no MK 1 (apstrādāta pie 180°C 1 stundu (skat. 3.24. tabulu - 1₁)), ir ar lielāku kopējo poru tilpumu, mikroporu tilpumu un virsmas laukumu, par labāku izejvielu izvēlēta MK 2 (2 stundu apstrādāta BA koksne (skat. 3.24. tabulu – 2₁)), jo tik svarīgais iznākums, tilpumsvars un mehāniskās īpašības ir augstāki tieši šiem paraugiem. 3.24. tabulā redzams, ka noberzums, salīdzinot ar GAO paraugu, kas iegūts no kokosriekstu čaumalām, 2₁ parauga gadījumā stipri atpaliek, sasniedzot pat 11.7%. Paraugu 2₁ tikai nedaudz atpaliek no parauga 1₁ adsorbcijas ziņā pēc joda (1028 un 1069 mg/g). Tam ir arī optimāls frakcionālais sastāvs, lai iegūtu blīvas un mehāniski izturīgas GAO. Tamdēļ tālākajās promocijas darba sadaļās pētīja iespēju uzlabot tieši 2₁ parauga tehnoloģiskās īpašības, optimizējot granulēšanas procesu un izvēloties karbonizācijas beigu temperatūru.

Optimālā karbonizācijas temperatūra izvēlēta 600°C (skat. 3.24. tabulu – 2₁-600), kad ir vislielākais GAO iznākums no a.s. MK granulu masas – 18.2%, kā arī izdevies samazināt noberzuma un pelnu satura vērtības, attiecīgi, līdz 11.0% un 6.2%. Ja adsorbcijas spēja pēc I₂, MZ un MV, kā arī kopējais poru tilpums uzrāda augstākus rezultātus kā kontroles parauga – GAO, kas pagatavotas no kokosriekstu čaumalām (skat. 3.24. tabulu), tad tilpumsvars, pelnu saturs un noberzums šīm AO uzrāda augstākus rezultātus.

Pētot izejas modificētās koksnē mitruma pirms granulēšanas ietekmi (robežās no 4% līdz 12%) uz iegūto aktivēto MK ogļu kvalitāti, mitruma saturi 8 un 10% uzrāda paaugstinātu kvalitāti (skat. 3.24. tabulu – 2₁-8 un 2₁-10). Izdevās iegūt adsorbentus ar samazinātu noberzuma un pelnu satura vērtību, attiecīgi, līdz 4.3% un 4.5% (skat. 3.24. tabulu – 2₁-10) un vēl palielinājās iznākums no MK granulu masas līdz 20.9%.

Salīdzinot ar GAO, kas iegūtas no kokosriekstu čaumalām, nav izdevies sasniegt tādu mikroporu tilpumu un no tā izrietošo šķietamo virsmas laukumu pēc BET. Taču tas nenozīmē, ka adsorbcijas spēja GAO, kas iegūtas no MK granulām, ir sliktāka. Adsorbcijas spēja pēc joda, kas raksturo tieši mikroporainu AO adsorbcijas spēju, lielāka ir promocijas darbā iegūtajam adsorbentam. Tas ir tādēļ, ka šīs AO bez mikroporām satur arī zināmu daudzumu mezo- un makroporas, kas darbojas kā transporta kanāli, lai adsorbējamā viela vieglāk piekļūtu ne tikai virsmai, bet arī dziļākajiem slāņiem. Ja uz sorbtometra iegūtos rezultātus sasniedz, adsorbējot un desorbējot slāpekli (kovalentais rādiuss 71 pm), kas spēj iespiesties dziļāk struktūrā, tad tāds savienojums kā jods (kovalentais rādiuss 140 pm) nevar to izdarīt. Arī reālajā dzīvē – tādiem piesārņotājiem kā SO₂ (SO saite 143 pm), benzolam (C-C saite 140 pm) un citiem kaitīgiem izmešiem, molekulas izmēri līdzīgi vai pat lielāki kā joda molekulai, tāpēc tos AO spēj adsorbēt tikai uz virsmas.

Tilpumsvars adsorbentiem, kas iegūti no MK, nedaudz atpaliek, salīdzinot ar kokosriekstu čaumalām, bet sasniegtais rezultāts 457 g/l (skat. 3.24. tabulu - 2₁-10) ir ļoti augsts, jo adsorbentiem, kas iegūti no biomasas parasti tas ir robežās no 200 – 300 g/l. Tilpumsvars samazina ne tikai pārvadāšanas izmaksas, bet arī adsorbcijas iekārtas izmērus – mazākā tilpuma vienībā var iekraut vairāk adsorbenta ar augstu adsorbcijas spēju.



3.18. att. GAO poru sadalījums paraugos pēc diametra

Raugoties uz GAO poru sadalījumu pēc izmēriem, 3.18. att. redzams, ka AO Kokoss, kas iegūtas no kokosriekstu čaumalām, raksturojas ar mazu smalko mezoporu (starp 3 un 5 nm) saturu un līkne tiecās uz augšu pie izmēriem, kas ir zem 2 nm. Tāda pati tendence ir AO, kas iegūtas no 1 stundu hidrotermiski apstrādātas un granulētas BA koksnes (AO – 1₁). Šīm oglēm bija zemas mehāniskās īpašības un iznākums. Visaugstāko smalko mezoporu saturu uzrāda GAO paraugi AO 2₁-10 un AO 2₁-8, kas iegūti no granulētas MK 2 (mitrums pirms granulēšanas 8% un 10%) BA koksnes. Lielais smalko mezoporu daudzums nosaka lielo kopējo poru tilpumu (skat. 3.24. tabulu), kam ir ļoti liela nozīme.

3.11. Iegūto aktivēto ogļu ražošanas izmaksas un pielietojums

GAO ražošanas izmaksas sastāda 4 galvenās pozīcijas: izejvielas cena, enerģētiskie izdevumi, darbaspēka izmaksas un iekārtu cena, kas iekļauj sevī uzstādīšanas un amortizācijas

izmaksas (skat. 3.25. tabulu). Lai saražotu 1 tonnu GAO, nepieciešams 5.9 t a.s. BA šķeldu, kuru izmaksas ir aptuveni 32 Ls/t jeb 188 200 Ls/gadā, kas sastāda 25.8% no kopējām izmaksām.

3.25. tabula

Baltalkšņa šķeldas pārstrādes granulveida aktivētās oglēs ražošanas izmaksas

| Vienība | Vienības cena | Patēriņš uz 1 t GAO | Patēriņš gadā | Izmaksas Ls/gadā | %, no kopējām izmaksām |
|---|--------------------------|---------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|
| 1. Izejviela | 32 Ls/t a.s. | 5.9 t | 5 900 t | 188 200 | 25.8 |
| 2. Enerģētiskie izdevumi | | | | | |
| Dzesēšanas ūdens + kanalizācija | 0.871 Ls/m ³ | 3.51 m ³ | 3 510 m ³ | 3057.21 | - |
| Tvaiks | 32 Ls/t | 6 t | 6 000 t | 192 000 | - |
| Dabasgāze | 0.12 Ls/m ³ | 200 m ³ | 200 000 m ³ | 24 000 | - |
| Elektrība | 45 Ls/MWh | 815 kWh | 815 MWh | 36 675 | |
| Enerģētiskie izdevumi kopā: | | | | 255 732.21 | 35.0 |
| 3. Darbaspēks | 2-4 Ls/h + nodokļi | 186 Ls | 186 000 Ls | 186 000 | 25.5 |
| 4. Iekārtu izmaksas | 1.5 milj. (uz 15 gadiem) | 100 Ls | 100 000 Ls | 100 000 | 13.7 |
| Izdevumi kopā: | | | | 729 932.21 | 100 |
| GAO pašizmaksa, ja ražība 1000 t/gadā: | | | | 730 Ls/t (1050 EUR/t) | |

Enerģētiskie izdevumi (ūdens dzesēšanai, tvaiks aktivācijai, elektrība iekārtu darbināšanai un dabasgāze papildus siltumenerģijas nodrošināšanai) sastāda vislielāko daļu - 245 732.21 Ls/gadā jeb 35% no kopējiem izdevumiem (skat. 3.25. tabulu). Ražotne pārstrādātu BA koksni augstvērtīgos sorbentos nepārtrauktā režīmā 24 h dienā un 330 dienas gadā (7920 st/gadā). Strādājot 3 maiņas, ražotnes darbaspēks sastāvētu no 21 aparātstrādnieka, 2 laborantiem un 2 vecākajiem meistariem, kuru kopējais algu fonds sastādītu 186 000 Ls/gadā.

Ja rūpnīca saražo 1000 t/gadā, tad iegūto GAO pašizmaksa bez iekārtas izmaksām būtu 630 Ls/t jeb 900 EUR/t. Palielinoties ražībai, pašizmaksa samazināsies. Jāņem vērā arī iekārtu izmaksas, kas sevī ietver gan iekārtu cenu, gan uzturēšanu un amortizāciju. Kopējās iekārtu izmaksas varētu būt 1.5 milj. Ls un sadalot šo summu uz 15 gadiem, sanāk 100 000 Ls/gadā, kas iepriekš aprēķinātajai pašizmaksai piesummē vēl 100 Ls/t, t.i. pilnā pašizmaksa

adsorbents, kas der gāzveida vides attīrīšanai. Adsorbcijas spēja pēc melases (rādītājs, ko noteica „Norit” laboratorijā pēc firmas metodikas) uzrādīja melases adsorbcijas spēju - 390 mg/g, kas atbilst vidējas kvalitātes atkrāsošanas aktivētajām oglēm (parasti tas ir 200 – 500 mg/g), bet labas kvalitātes adsorbentiem zem 200 mg/g.

Grila kokogļu cena ir 350 EUR/t un no 2.7 cieš m³ iegūtu ap 0.28 t kokogļu par 98 EUR. No granulētas MK ražojot GAO, kuru cena ir aptuveni 4000 EUR/t, ieņēmumi no 2.7 cieš m³ būtu $0.165 \times 4000 = 660$ EUR jeb gandrīz par 7 reizēm lielāki. Ja atrastu īpašu pielietojuma nišu, tad cena var sasniegt pat 12 000 EUR/t.

Pēc izstrādātās tehnoloģijas iegūto GAO pašizmaksa ir no 900 līdz 1050 EUR/t. Piedāvātā GAO ražošanas tehnoloģija ir videi draudzīga, jo netiek izmantoti nekādi katalizatori, bet radušos aktivācijas un karbonizācijas tvaiku-gāzu maisījumu var sadedzināt kopīgā kurtuvē, lai nodrošinātu ogļu ražošanas procesus ar siltuma enerģiju (skat. 3.19. att.). Līdz ar to izmešu daudzums atmosfērā nepārsniedz pieņemtās normas, bet hidrotermiskajā apstrādē radušies notekūdeņi ir viegli attīrāmi (satur pārsvarā etiķskābi un nedaudz fūrfuroļu).

No BA koksnes iegūtās GAO var izmantot sekojošiem mērķiem:

- 1) Kā katalizatoru metalurģijā un benzīna attīrīšanā;
- 2) Peldbaseinu un bezalkoholisko dzērienu ūdens attīrīšanai no hlora savienojumiem;
- 3) Dzeramā ūdens un rūpniecisko gāzu izmešu attīrīšanai;
- 4) Šķīdinātāju un zelta atgūšanā;
- 5) Izšķīdušu organisko savienojumu adsorbcijai;
- 6) Ūdens un gāzmasku filtros;
- 7) Alus un degvīna dzidrināšanai.

SECINĀJUMI

1. Darba teorētisko pētījumu daļā noskaidrotas metodes, ar kādām no ātraudzīgās un lētās BA koksnes ir iespējams iegūt augstvērtīgas AO un kā hemiceluložu un citu koksnes komponentu daļējā noārdīšanās iespaido iegūto granulu īpašības.
2. Pilnveidota oriģināla tehnoloģija, kurā pirms granulēšanas baltalkšņa koksni apstrādā paaugstinātā temperatūrā zem spiediena tvaika vidē, kas nodrošina iegūtās modificētās koksnes granulējamību, nepielietojot papildus saistvielas un piedevas.
3. Izvēlēta pieņemamākā iekārta (pilotiekārta – autoklāvs), ņemot vērā gan ekoloģiskos (viszemākais radušos notekūdeņu daudzums līdz 0.6 kg/kg absolūti sausas MK), gan enerģētiskos (pēc apstrādes zems mitrums 4 – 6%) aspektus.
4. Izstrādāti optimālie hidrotermiskās apstrādes parametri un izvēlēts fracionālais sastāvs (2 stundas pie 180°C apstrādāta un pēc tam caur 2 mm sietu malta šķelda), lai iegūtā modificētā koksne saturētu pietiekoši daudz karstā ūdenī šķīstošās vielas (10%), kas granulēšanas procesā darbojas kā saistviela.
5. Izvēlēts modificētas koksnes granulēšanai piemērotākais granulators (plakanās matricas) un atrasts optimālais izejmateriāla mitruma saturs (8 – 10%), lai iegūtās granulas būtu ar visaugstāko granulu iznākumu (94%), blīvumu (1.360 g/cm³), tilpumsvaru (760 g/l) un cietību pēc Kahl (58 kG).
6. Hidrotermiskā apstrāde ar sekojošu granulēšanu būtiski uzlabo baltalkšņa kā granulveida aktivēto ogļu izejvielas īpašības – iegūtajām granulām ir blīvāka struktūra un tās ir mehāniski izturīgas un termiski stabilākas, kas palielina baltalkšņa koksnes konkurētspēju.
7. Izstrādāts optimāls karbonizācijas (beigu temperatūra 600°C, temperatūras celšanas ātrums 2°C/min) un aktivācijas ar pārkarsētu ūdens tvaiku (aktivācijas temperatūra 850°C, ilgums 90 min un tvaika oglekļa attiecība 3 : 1) režīms, lai pēc aktivācijas iegūtu blīvas (tilpumsvars 457 g/l) aktivētās ogles ar augstu iznākumu (20.9%), zemu noberzumu (4.3%) un pazeminātu pelnu saturu (4.5%).
8. Iegūtās aktivētās ogles no hidrotermiski apstrādātas un granulētas baltalkšņa koksnes ir ar attīstītu poru sistēmu (BET virsmas laukums 1069.6 m²/g, kopējais poru tilpums 780.9 mm³/g, mikroporu tilpums 304.1 mm³/g) un tām ir augsta adsorbcijas spēja (pēc Joda 973 mg/g, pēc metilēnzilā 88 mg/g, pēc metilvioletā 41 mg/g), kas salīdzināmi ar aktivētajām oglēm, kas iegūtas no kokosriekstu čaumalām.

9. Pēc izstrādātās tehnoloģijas iegūtās aktivētās ogles darbojas kā labs adsorbents ne tikai gāzes fāzē, bet arī šķidrā fāzē un tām ir plašas pielietošanas iespējas (ūdens un gāzu attīrīšana, katalizatoru nesējs, šķīdinātāju un zelta atgūšana, alus un degvīna dzidrināšana).
10. Ražošana ir ekonomiski izdevīga, jo pēc izstrādātās tehnoloģijas iegūstot aktivētās ogles, pašizmaksa ir no 900 līdz 1050 EUR/t, bet pārdošanas cena ir 4000 EUR/t (atrodot īpašu pielietojuma nišu pat 12 000 EUR/t).
11. Piedāvātā aktivēto ogļu ražošanas tehnoloģija ir videi draudzīga, jo netiek izmantoti katalizatori, bet radušos aktivācijas un karbonizācijas tvaiku-gāzu maisījumu var sadedzināt kopīgā kurtuvē, lai nodrošinātu ogļu ražošanas procesus ar siltuma enerģiju. Līdz ar to izmešu daudzums atmosfērā nepārsniedz pieņemtās normas, bet hidrotermiskajā apstrādē radušies notekūdeņi ir viegli attīrāmi (satur pārsvarā etiķskābi un neredz furfurolu).

PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

Galvenie pētījumu rezultāti atspoguļoti sekojošās publikācijās un pilnās konferenču tēzēs:

1. Rizhikovs J., Zandersons J., Puke M., Vedernikov N., Dobele G., Tardenaka A., Spince B. Granular activated carbon from deciduous wood lignocellulose // Combined and Hybrid Adsorbents. Fundamentals and Applications. Ed. J.M. Loureiro, M.T. Kartel. - 2005.– Heidelberg: Springer Verlag, (ISBN 1872-4668) 187.-193. p.
2. Rizhikovs J., Puke M., Zandersons J., Vedernikovs N., Dobele G., Tardenaka A., Spince B. Impact of water-soluble substances of birch lignocellulose on the mechanical and sorption properties of granular activated carbon // Environmental Education, Communication and Sustainability. Sustainable Development in the Baltic and Beyond. Ed. W.L.Filho, A.Ubelis, D.Berzina. – 2006. – Heidelberg: Springer Verlag, (ISBN-10: 3631552823) - Vol. 23. - 479-485 p.
3. Zandersons J., Tardenaka A., Spince B., Rizhikovs J. Preparation of high density and strength carbon materials from deciduous wood // Proceedings of the 15th European Biomass Conference. From research to market development, Germany, Berlin, 7-11 May 2007, 2112-2117 p.
4. Zandersons J., Dobele G., Tardenaka A., Spince B., Rizhikovs J. Alkšņa koksnes glabāšanas ilguma un ekstraktvielu satura ierobežojums uz termolīzes gaistošo produktu sastāvu // Latvijas Ķīmijas žurnāls. – 2008. – Nr. 3 - 291-302 lpp.
5. Rizhikovs J., Zandersons J., Tardenaka A., Spince B. Modified grey alder wood as raw material for production of high density activated carbon. // Proceedings book of the Italic 4 Science & Technology of Biomass Advances and Challenges, Italy, Rome, 8-10 May 2007, 62-65 p.
6. Zandersons J., Dobele G., Jurkane V., Tardenaka A., Spince B., Rizhikovs J., Zhurinsh A. Pyrolysis and smoke formation of grey alder wood depending on the storage time and the content of extractives // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2009. - Vol. 85. - 163-170 p.
7. Zandersons J., Rizhikovs J., Tardenaka A., Spince B. Lignocellulose of soft structure deciduous wood as a raw material for carbon products // Proceedings of the 10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Sweden, Stockholm, 25-28 August 2008. – 376-379 p.

8. Rizhikovs J., Dobele G., Zandersons J., Rossinska G., Tardenaka A., Spince B. Impact of extractives and wood pre-treatment on the composition of grey alder wood smoke // Proceedings of the 16th European Biomass Conference and Exhibition, Valencia, Spain, 2-6 June 2008, - 1106-1111 p.
9. Arshanitsa A., Barmina I., Dizhbite T., Telysheva G., Zake M., Rizhikov J. Combustion and emission characteristics of the plant biofuel pellets // Proceedings of the 16th European Biomass Conference and Exhibition, Valencia, Spain, 2-6 June 2008, - 1482-1491 p.
10. Tardenaka A., Rizhikovs J., Spince B., Zandersons J. Environmental problems in production of high-density activated carbon from wood // Chapter in Kozlowski R. and Pudel F. book Renewable Resources: Obtaining, Processing and Applying. - New York: Nova Science Publishers, 2009. (ISBN:978-1-60692-534-8.) - 273-279 p.
11. Rizhikovs J., Spince B., Tardenaka A., Zandersons J. Activated carbon from modified grey alder wood: advantages and disadvantages of several technologies // Proceedings of the 4th meeting of the Nordic Baltic network in wood material science & engineering (WSE), Riga, Latvia, 13-14 November 2008. – Riga: PERSE Ltd, 69-74 p.
12. Rizhikovs J. Obtaining of high density and mechanically strength activated carbon from fast-growing deciduous soft structure wood // Scientific Proceedings of the Riga TU, Series 1: Material Science and Applied Chemistry, Riga, Latvia, 14-16 October 2008, – Riga: RTU, 2009. Vol. 18. - 69-75 p.
13. Rizhikovs J., Dobele G., Zandersons J., Tardenaka A., Spince B. Improvement of the plasticity of grey alder wood and its granulating ability by hydrothermal treatment and upgrading of granulation techniques // Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition, Hamburg, Germany, 29 June - 3 July 2009, - 1583-1588 p.
14. Zandersons J., Tardenaka A., Spince B., Rizhikovs J. Aktivētās ogles no hidrotermiski apstrādātas un granulētas koksnes // LV pētījumu programmas 2005. – 2009.g. rakstu krājums - Lapu koku audzēšanas un racionālas izmantošanas pamatojums, jauni produkti un tehnoloģijas, Rīga, 2009. - 165-169 lpp.
15. Rizhikovs J., Kajaks J., Zandersons J., Spince B., Pazhe A., and Jakab E. Pyrolysis behavior of modified grey alder wood samples by TG-MS and TGA techniques // Proceedings of the 18th European Biomass Conference & Exhibition, Lyon, France, 3-7 May 2010, *In Press*.
16. Zandersons J., Rizhikovs J., Žūriņš A. Baltalkšņa koksnes ķīmiskā pārstrāde: realitāte un iespējas // Baltalksnis Latvijā. – 2010. - *Iesniegta publicēšanai*.

17. Rizhikovs J., Zandersons J., Dobele G., Spince B., Jakab E. Hydrothermally treated Alnus incana wood and preparation of granular activated carbon // Carbon. – 2010. - *Iesniegta publicēšanai.*

Galvenie pētījumu rezultāti atspoguļoti sekojošās vietējās un starptautiskās konferencēs:

Mutiskie ziņojumi:

1. Rizhikovs J. Carbonaceous microporous sorbents from furfural production by-product. 2nd meeting of the Nordic Baltic Network in Wood Material Science & Engineering. (WSE). Sweden, Stockholm, KTH Campus, 30-31 October, 2006.
2. Rizhikovs J., Zandersons J., Tardenaka A., Spince B. Modified grey alder wood as raw material for production of high density activated carbon. Italic 4 Science & Technology of Biomass Advances and Challenges. Italy, Rome, 8-10 May 2007.
3. Zandersons J., Rizhikovs J., Tardenaka A., Spince B. Provisional amount of the effluents and exhaust vapour formed during production of activated carbon from softwood and feasibility of restriction. International conference Eco-Balt 2008. Latvia, Riga, 15-16 May, 2008.
4. Rizhikovs J., Spince B., Tardenaka A., Zandersons J. Activated carbon from modified grey alder wood: advantages and disadvantages of several technologies. 4th meeting of the Nordic Baltic network in wood material science & engineering (WSE). Latvia, Riga, 13-14 November, 2008.

Stenda ziņojumi:

5. Zandersons J., Vedernikov N., Kruma I., Puke M., Rizhikovs J. Impact of birch wood prehydrolysis conditions upon the yield and properties of activated carbon from lignocellulose // 8th European Workshop on Lignocellulosis and Pulp. - Latvia, Riga. - 22-25 August, 2004.
6. Rizhikovs J., Zandersons J., Puke M., Vedernikov N., Dobele G., Tardenaka A., Spince B. Granular activated carbon from deciduous wood lignocellulose // Combined and Hybrid Adsorbents. Fundamentals and Applications. - 2005. - Ukraine, Kiev. – 15-17 September, 2005.
7. Rizhikovs J., Puke M., Zandersons J., Vedernikovs N., Dobele G., Tardenaka A., Spince B. Impact of water-soluble substances of birch lignocellulose on the mechanical and sorption properties of granular activated carbon // 2nd Conference on Integrative Approaches Towards Sustainability. - Latvia, Jurmala. - 11-14 May, 2005.

8. Rizhikovs J., Zandersons J., Vedernikovs N., Puke M., Kruma I., Dobele G., Spince B., Tardenaka A. Lignocellulose-based granulated activated carbons bound with water-soluble carbohydrates // Resumes, First International Congress on Green Process Engineering. - France, Toulouse. - 24-26 April, 2007.
9. Zandersons J., Rizhikovs J., Tardenaka A., Spince B. Lignocellulose of soft structure deciduous wood as a raw material for carbon products // 10th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. – Sweden, Stockholm. – 25-28 August, 2008.
10. Rizhikovs J., Dobele G., Zandersons J., Rossinska G., Tardenaka A., Spince B. Impact of extractives and wood pre-treatment on the composition of grey alder wood smoke // 16th European Biomass Conference and Exhibition. - Spain, Valencia. - 2-6 June, 2008.
11. Arshanitsa A., Barmina I., Dizhbite T., Telysheva G., Zake M., Rizhikov J. Combustion and emission characteristics of the plant biofuel pellets // 16th European Biomass Conference & Exhibition. - Spain, Valencia. - 2-6 June, 2008.
12. Rizhikovs J. Obtaining of high density and mechanically strength activated carbon from fast-growing deciduous soft structure wood // 49th International conference of RTU. - Latvia, Riga. - 13-15 October, 2008.
13. Rizhikovs J., Dobele G., Zandersons J., Tardenaka A., Spince B. Improvement of the plasticity of grey alder wood and its granulating ability by hydrothermal treatment and upgrading of granulation techniques // 17th European Biomass Conference & Exhibition. - Germany, Hamburg. - 29 June - 3 July, 2009.
14. Rizhikovs J., Kajaks J., Zandersons J., Spince B., Pazhe A., and Jakab E. Pyrolysis behavior of modified grey alder wood samples by TG-MS and TGA techniques // 18th European Biomass Conference & Exhibition. - France, Lyon. - 3-7 May 2010.

PIELIKUMI

Izejas dati un kalkulācijas par modificētas koksnes (MK) granulu pirolīzes un aktivācijas blakusproduktu izmantošanu siltumenerģijas iegūšanai

1. Pirolīzes kondensācijas produkti

1. tabula

Pirolīzes kondensātu sastāvs

| Eksperimentālie dati | Granulu mitrums, % | Ūdens | Nosēddarva | Šķīstošā darva | Skābes (etiķskābe) | Citas org. vielas (metilacetāts) |
|---------------------------------------|--------------------|------------------------------------|------------|----------------|--------------------|----------------------------------|
| | | % no absolūti sausas granulu masas | | | | |
| | | kg no 1 t absolūti sausu granulu | | | | |
| Vidēji no 4 pirolīzēm | 1.3 | 20.2 | 7.7 | 6.8 | 3.1 | 1.7 |
| | | 202 | 77 | 68 | 31 | 17 |
| Optimālais variants MK-2 ₁ | 1.9 | 20.1 | 6.9 | 6.6 | 3.4 | 1.7 |
| | | 201 | 69 | 66 | 34 | 17 |

2. tabula

Pirolīzes kondensējamo produktu sadegšanas siltums

| Komponents | Sadegšanas siltums, kJ/kg | |
|--|----------------------------|--------------------------|
| | Augstākais, Q _a | Zemākais, Q _z |
| Nosēddarva | 31396.6 | 29705.4 |
| Šķīstošā darva | 24609.3 | 23060.6 |
| Skābes (etiķskābe) | 16179.4 | 14664.5 |
| Citas organiskas vielas (metilacetāts) | 21943.2 | 20111.8 |

Sadegšanas produktu iznākuma un pārējo siltumtehniko aprēķinu pamats ir 1 stundas iekārtas darbs, kurā pārstrādāta 1 t absolūti sausa (a.s.) nemizota BA koksnes šķelda stundā. Pēc hidrotermiskās apstrādes, malšanas un granulēšanas tālāk pirolizē un aktivē 850 kg absolūti sausu MK granulu 1 stundā. Produktu iznākumi ņemti no optimālā izvēlētā varianta - MK 2₁ (skat. 1. tabulu).

Pirolīzes nekondensējamo gāzu iznākums ir 20% no a.s. MK granulu masas. Vidējais komponentsastāvs, kas parādīts 3. tabulā, kopā ar kvantitatīvo aprēķinu noteikts, izejot no 850 kg a.s. MK granulu stundā.

Pirolīzes nekondensējamās gāzes

| Komponente | Sastāvs, tilp. % | Iznākums no 850 kg a.s. MK granulu | |
|-------------------|------------------|------------------------------------|--------------------|
| | | kg/h | nm ³ /h |
| Oglekļa monoksīds | 32.4 | 50.6 | 40.6 |
| Oglekļa dioksīds | 44.3 | 109.5 | 55.4 |
| Metāns | 22.3 | 19.8 | 27.7 |
| Ūdeņradis | 1.0 | 0.1 | 1.1 |
| Kopā: | 100.0 | 170.0 | 124.8 |

2. Aktivācijas blakusprodukti

Aktivējot ogles, izmanto pie 600°C iegūtās pārroglotās MK granulas, kuru iznākums ir 40% no MK granulu masas (340 kg/h). Aktivē pie 850°C, ņemot pārkarsēta ūdens tvaika un ogļu attiecību 3:1 (pēc masas). No 1 kg pārrogloto granulu pie nodeguma 50% un ūdens tvaika izmantošanas koeficienta 0.4 vidēji kā blakusproduktu iegūst 2.38 nm³ nekondensējamo gāzu, kuru sastāvs un komponentu kvantitatīvais iznākums attēloti 4. tabulā.

Aktivācijas nekondensējamās gāzes

| Komponente | Sastāvs, tilp. % | Iznākums no 340 kg a.s. pārroglotu granulu | |
|-------------------|------------------|--|--------------------|
| | | kg/h | nm ³ /h |
| Oglekļa monoksīds | 18.2 | 184.1 | 147.3 |
| Oglekļa dioksīds | 8.1 | 129.3 | 65.4 |
| Metāns | 21.0 | 122.0 | 170.1 |
| Ūdeņradis | 52.7 | 38.4 | 426.4 |
| Kopā: | 100.0 | 473.8 | 809.2 |

Pirolīzes tvaiku-gāzu maisījumu un aktivācijas gāzes sadedzina kameras tipa kurtuvē pie gaisa pārākuma koeficienta $\alpha = 1.1$.

Pirolīzes nekondensējamo gāzu un aktivācijas gāzu sadedzināšanas rādītāji apkopoti 5. tabulā.

5. tabula

Nekondensējamo gāzu sadegšanas rādītāji

| Rādītāji | Pirolīzes nekondensējamās gāzes | Aktivācijas gāzes |
|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| Gaisa patēriņš, nm ³ /h | 400.7 | 3284.3 |
| Mitras dūmgāzes, nm ³ /h | 412.7 | 3805.4 |
| Sausas dūmgāzes, nm ³ /h | 355.8 | 3038.7 |
| Sausu dūmgāzu sastāvs, tilp.% | | |
| CO ₂ | 34.7 | 12.6 |
| N ₂ | 63.2 | 85.3 |
| O ₂ | 2.1 | 2.1 |

3. Pirolīzes kondensējamie produkti

Pirolīzes kondensējamo produktu tvaiku sadedzināšanas aprēķina izejas dati apkopoti 6. tabulā.

6. tabula

Pirolīzes kondensējamo produktu sastāvs, daudzums un sadedzināšanai nepieciešamais gaisa daudzums

| Komponenti | Kondensējamie produkti | | Elementsastāvs | | | Sadedzināšanai nepieciešamais gaisa daudzums | | |
|--------------------------------|------------------------|-------|----------------|------|-----|--|--------------------------------------|---------------------------|
| | % | kg/h | C | O | H | O ₂ , kg/kg | O ₂ , nm ³ /kg | Gaiss, nm ³ /h |
| Ūdens | 57.9 | 226.0 | - | - | - | - | - | - |
| Nosēddarva | 16.8 | 65.4 | 71.5 | 21.0 | 7.5 | 2.51 | 1.76 | 8.38 |
| Šķīstošā darva | 14.8 | 57.8 | 58.3 | 34.9 | 6.8 | 2.10 | 1.47 | 7.00 |
| Skābes (etiķskābe) | 6.8 | 26.4 | 40.0 | 53.0 | 7.0 | 1.63 | 1.14 | 5.43 |
| Citi. org. sav. (metilacetāts) | 3.7 | 14.4 | 48.6 | 43.3 | 8.1 | 1.94 | 1.36 | 6.48 |
| Kopā: | 100.0 | 390.0 | - | - | - | - | - | - |

Kondensējamo produktu tvaiku sadedzināšanas rādītāji apkopoti 7. tabulā.

7. tabula

Pirolīzes kondensējamo produktu tvaiku sadedzināšanas rādītāji

| Rādītāji | Daudzums nm ³ /h |
|---------------------------|-----------------------------|
| Gaisa patēriņš | 1190.0 |
| Sausas trīsatomu gāzes | 183.3 |
| Ūdens tvaiks dūmgāzēs | 114.2 |
| Dūmgāzu kopīgais tilpums: | 1661.0 |

Pavisam no gāzu un tvaiku sadegšanas produktiem 1 stundā veidojas $412.7 + 3805.4 + 1661 = 5879 \text{ nm}^3$ dūmgāzu (skat. 5. un 7. tabulu). Degšanas procesa uzturēšanai pie $\alpha = 1.1$ gaisa patēriņš 1 stundā ir 4994 nm^3 .

Tvaiku-gāzu darba maisījuma zemākā sadegšanas siltuma aprēķinu izejas lielumi apkopoti 8. tabulā.

8. tabula

Q_z^d aprēķina izejas datu tabula

| Komponenti | kg | Elementsastāvs, % | | | Elementsastāvs, kg | | |
|-----------------------------|--------|-------------------|------|-------|--------------------|-------|------|
| | | C | O | H | C | O | H |
| CO ₂ | 238.8 | 27.3 | 72.7 | - | 65.2 | 173.6 | - |
| CO | 234.7 | 42.9 | 57.1 | - | 100.7 | 134.0 | - |
| CH ₄ | 141.8 | 75.0 | - | 25.0 | 106.3 | - | 35.5 |
| H ₂ | 38.5 | - | - | 100.0 | - | - | 38.5 |
| H ₂ O | 226.0 | - | - | - | - | - | - |
| Skābes | 26.3 | 40.0 | 53.0 | 7.0 | 10.5 | 14.0 | 1.8 |
| Citi org. sav. | 14.4 | 48.6 | 43.3 | 8.1 | 7.0 | 6.3 | 1.2 |
| Nosēddarva | 65.4 | 71.5 | 21.0 | 7.5 | 46.8 | 13.7 | 4.9 |
| Šķīstošā darva | 57.8 | 58.3 | 34.9 | 6.8 | 33.7 | 20.2 | 3.9 |
| Summa, bez H ₂ O | 817.8 | - | - | - | 370.2 | 361.8 | 85.8 |
| Summa bez CO ₂ | 805.0 | - | - | - | 305.0 | 188.2 | 85.8 |
| Visu summa: | 1043.8 | - | - | - | - | - | - |

No sadegšanas siltuma Q_z^d aprēķina degošo elementu sastāva (skat. 8. tabulu) jāizslēdz CO₂, jo tas ir kurināmā balasts (sava veida pelni). Tad palikušā darba maisījuma komponentu sastāvs ir:

$$C = 305 \times 100 / 805 = 37.9\%;$$

$$O = 188.2 \times 100 / 805 = 23.3\%;$$

$$H = 85.8 \times 100 / 805 = 10.7\%;$$

$$H_2O = 226.0 \times 100 / 805 = 28.1\%$$

$$Q_z^{db} = 339 \times 37.9 + 1031 \times 10.7 - 109 \times 23.3 - 25 \times 28.1 = 20640 \text{ kJ/kg}$$

Uz pilnu darba masu pieskaitot CO₂ daudzumu, faktiskais sadegšanas siltums ir:

$$Q_z^{db} = 20640 \times 805 / 1043.8 = 15913 \text{ kJ/kg}$$

Aprēķinātā teorētiskā degšanas temperatūra ir:

$$T_t = \frac{15913 \times 1043.8}{2.356 \times 689.5 + 1.453 \times 3849.6 + 1.876 \times 1218.8 + 1.503 \times 453.7} = 1631 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Dūmgāzu komponentu īpatnējā siltumietilpība pieņemta temperatūrai 1600°C. Tā kā **1631-1600<100** – aprēķins ir korekts.

Ja degšana notiek kameras tipa kurtuvē, tās pirometriskais koeficients ir 0.75 – 0.80. Pieņemot koeficientu 0.75, temperatūra kurtuvē būs:

$$T_k = 1631 \times 0.75 = \underline{\underline{1223^\circ\text{C}}}$$

Activated carbon (0.63-2.00 mm)

| 100326 Activated carbon | |
|----------------------------|---------|
| Moisture | 5.7 |
| Iodine number | 855 |
| Molasses dry | 390 |
| App density asis | ± 422 |
| Nitrogen iso BET | 791 |
| Nitrogen iso BJH | 0.233 |
| Nitrogen iso DFT | Bijlage |
| TGA dry | Bijlage |

Crushed carbonized pellets (1.0-3.0 mm)

| 100327 Crushed carbonized pellets | |
|--------------------------------------|---------|
| Moisture | 1.6 |
| Iodine number | <100 |
| Molasses dry | >15000 |
| App density asis | ± 575 |
| Nitrogen iso BET | x |
| Nitrogen iso BJH | x |
| Nitrogen iso DFT | x |
| TGA dry | Bijlage |

Uncrushed carbonized pellets (4.5 mm)

| 100328 Uncrushed carbonized pellets | |
|--|---------|
| Moisture | 1.5 |
| Iodine number | <100 |
| Molasses dry | >15000 |
| App density asis | ± 575 |
| Nitrogen iso BET | x |
| Nitrogen iso BJH | x |
| Nitrogen iso DFT | x |
| TGA dry | Bijlage |

Zeer weinig monster, vandaar beperkte analyses

Norit Activated Carbon
leading in purification

P.O. Box 105 • 3800 AC Amersfoort • The Netherlands

April 12, 2014
P. Zijlstra

Norit Activated Carbon
leading in purification

dr. Dick van de Kleut
Research & Development

Norit Nederland BV
Headoffice Europe, Asia, Pacific, Africa & South America
Nijverheidsweg Noord 72 • 3812 PM Amersfoort • The Netherlands
P.O. Box 105 • 3800 AC Amersfoort • The Netherlands
T +31 33 46 48 381 • F +31 33 46 17 429
E dkl@norit.com • I www.norit-ac.com

Norit Activated Carbon
leading in purification

Piet Zijlstra
Project Manager Raw Materials

Norit Nederland BV
Headoffice Europe, Asia, Pacific, Africa & South America
Nijverheidsweg Noord 72 • 3812 PM Amersfoort • The Netherlands
P.O. Box 105 • 3800 AC Amersfoort • The Netherlands
T +31 33 46 48 958 • F +31 33 46 17 429 • M +31 6 218 92 759
E zijlstra.piet.nl@norit.com • I www.norit-ac.com

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Kļaviņa M., Andrušaiša A. red. Klimata mainība un globālā sasilšana. – Rīga: LU Akadēmiskais apgāds, 2008. - 174. lpp.
2. Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon: Structure, characterization, preparation and applications. Introduction to Carbon Technology. (Marsh H., Heintz E.A., Rodriguez-Reinoso F. Eds). – University of Alicante: Secretariado de Publicaciones, 1997. - 669 p.
3. The Freedonia Group. World Activated Carbon. Industry Study with Forecasts for 2012 & 2017. Study No 2363. – Cleveland, Ohio: Freedonia group inc., 2008. - 364 p.
4. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. - Ленинград: Химия, 1980 - 216 с.
5. International committee for characterization and terminology of carbon "first publication of 30 tentative definitions" // Carbon. – 1982. - Vol. 20.(5) - 445-449 p.
6. Marsh H., Kuo K. Introduction to carbon Science. (Marsh H. Ed.). - London: Butterworth, 1989. - 108 p.
7. Smisek M. and Cerny S. Active Carbon manufacture, Properties and Applications. - New York: Elsevier, 1970. - 479 p.
8. Stoeckli H.F. Microporous carbons and their characterization: The present state of the art // Carbon. – 1990. - Vol. 28.(1) - 1-6 p.
9. Oberlin A., Villey M., Combaz A. Influence of elemental composition on carbonization: Pyrolysis of kerosene shale and kuckersite // Carbon. – 1980. – Vol. 18. - 347-353 p.
10. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., u.c. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // Pure & Appl. Chem. – 1985. – Vol. 57.(4) - 603-619 p.
11. Rodriguez-Reinoso F. Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity. (J. Lahaye and P. Ehrburger, Eds.). – London: Kulver Academic, 1990. - 533 p.
12. Wigmans T. Carbon and Coal Gasification - science and technology, (J.L. Figueiredo and I.A. Moulinj, Eds.). - Portugal: Alvor, 1986. - 655 p.
13. J. Zawadski. Chemistry and Physics of Carbon, (P.A. Thrower, Ed.) Vol. 21, 47. - New York: Marcel Dekker, 1988. - 386 p.
14. T.C. Golden, R.G. Jenkins, Y. Otake and A.W. Scaroni. The Electro-chemistry of Carbon, (S. Sarangapani, J.R. Akridge and B. Schumm Eds.), 61. – Princeton: The Elektrochemistry Society, 1984. – 243 p.

15. Studebaker M.L. The chemistry of carbon black and reinforcement // Rubber Chemistry and Technology. – 1957. - Vol. 30. – 1400-1416 p.
16. Boehm H.P. Chemical Identification of Surface Groups // Advances in Catalysis. – 1966. - Vol. 16. - 179-274 p.
17. Gregg S.J. and Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd Edition. – London: Academic Press, 1982. - 303 p.
18. Amin N.K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics // Journal of Hazardous Materials. – 2009. - Vol. 165. - 52-62 p.
19. Prado-Burguete C., Linares-Solano A., Rodriguez-Reinoso F. and Salinas-Matrinez de Lecea C. The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts // Journal of Catalysis. – 1989. – Vol. 115. - 98-106 p.
20. Pipatmanomai S., Kaewluan S., Vitidsant T. Economic assessment of biogas-to-electricity generation system with H₂S removal by activated carbon in small pig farm // Applied Energy. – 2009. - Vol. 86. - 669-674 p.
21. Zhen-Shu Liu. Adsorption of SO₂ and NO from incineration flue gas onto activated carbon fibers // Waste Management. – 2008. - Vol. 28. - 2329-2335 p.
22. Bashkova S., Bandosz T.J. The effects of urea modification and heat treatment on the process of NO₂ removal by wood-based activated carbon // Journal of Colloid and Interface Science. - 2009. - Vol. 333. - 97-103 p.
23. Hamerlinck Y. Purification of industrial effluent using granular activated carbon and reactivation // Filtration & Separation. – 1994. - Vol. 31. - 637-641 p.
24. Flores Fernandez G., Kenney C. N. Modelling of the pressure swing air separation process // Chemical Engineering Science. – 1983. - Vol. 38. - 827-834 p.
25. Silvestre-Albero A., Silvestre-Albero J., Sepúlveda-Escribano A. u.c. Ethanol removal using activated carbon: Effect of porous structure and surface chemistry // Microporous and Mesoporous Materials. – 2009. - Vol. 120. - 62-68 p.
26. Zhang L. Z. Design and testing of an automobile waste heat adsorption cooling system // Applied Thermal Engineering. – 2000. - Vol. 20. - 103-114 p.
27. Graydon J.W., Zhang X., Kirk D.W. u.c. Sorption and stability of mercury on activated carbon for emission control // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 168. – 978-982 p.

28. Branton P., An-Hui Lu, Schüth F. The effect of carbon pore structure on the adsorption of cigarette smoke vapour phase compounds // *Carbon*. – 2009. - Vol. 47. - 1005-1011 p.
29. Szmigielski R., Zietek S., Swiatkowski A., u.c. Non-carcinogenic carbon sorbents for respiratory protection // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. - Vol. 163. - 471-474 p.
30. Riddle S.G., Jakober C.A., Robert M.A. u.c. Large PAHs detected in fine particulate matter emitted from light-duty gasoline vehicles // *Atmospheric Environment*. – 2007. - Vol. 41. - 8658-8668 p.
31. Yürüm Y., Taralp A., Veziroglu T.N. Storage of hydrogen in nanostructured carbon materials // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. - Vol. 34. - 3784-3798 p.
32. Jin H., Lee Y.S., Hong I. Hydrogen adsorption characteristics of activated carbon // *Catalysis Today*. – 2007. - Vol. 120. - 399-406 p.
33. Reimerink W.M.T.M. The use of activated carbons as catalyst and catalyst carrier in industrial applications // *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1998. - Vol. 120. - 751-769 p.
34. Urano K., Yamamoto E., Tonegawa M. u.c. Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water // *Water Research*. – 1991. - Vol. 25. - 1459-1464 p.
35. De Celis J., Amadeo N.E., Cukierman A.L. *In situ* modification of activated carbons developed from a native invasive wood on removal of trace toxic metals from wastewater // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. - Vol. 161. - 217-223 p.
36. Ahmedna M., Johns M.M., Clarke S.J. u.c. Potential of agricultural By-Product-based activated carbons for use in raw sugar decolourisation // *Journal of Sciences of Food and Agriculture*. – 1997. - Vol. 75. - 117-124 p.
37. Sessa D.J., Palmquist. D.E. Decolorization/deodorization of zein via activated carbons and molecular sieves // *Industrial Crops and Products*. – 2009. - Vol. 30. - 162-164 p.
38. Shen W., Wang H., Guan R. u.c. Surface modification of activated carbon fiber and its adsorption for vitamin B1 and folic acid // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2008. - Vol. 331. - 263-267 p.
39. Soleimani M., Kaghazchi T. Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – an agricultural waste // *Bioresource Technology*. – 2008. - Vol. 99. - 5374-5383 p.
40. Ahmedna M., Marshall W.E., Rao R.M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties // *Bioresource Technology*. - 2000. - Vol. 71. - 113-123 p.

41. Yorgun S., Vural N., Demira H. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by $ZnCl_2$ activation // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2009. - Vol. 122. - 189-194 p.
42. Girgis B.S., Yunis S.S., Soliman A.M. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation // *Materials Letters*. – 2002. - Vol. 57. - 164-172 p.
43. Pradhan B.K., Sandle N.K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons // *Carbon*. – 1999. - Vol. 37. - 1323-1332 p.
44. Adinata D., Ashri W.M., Daud W. u.c. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 // *Bioresource Technology*. – 2007. - Vol. 98. - 145-149 p.
45. Wigmans T. Industrial aspects of production and use of activated carbons // *Carbon*. – 1989. - Vol. 27. - 13-22 p.
46. Jagtoyen M. and Derbyshire F. Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood // *Carbon*. – 1993. – Vol. 31. - 1185–1192 p.
47. Ichcho S., Khouya E., Fakhi S. u.c. Influence of the experimental conditions on porosity and structure of adsorbents elaborated from Moroccan oil shale of Timahdit by chemical activation // *Journal of Hazardous Materials*. – 2005. - Vol. 118. - 45-51 p.
48. Toles C.A., Marshall W.E., Wartelle L.H. u.c. Steam- or carbon dioxide-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production // *Bioresource Technology*. – 2000. - Vol. 75. - 197-203 p.
49. Johns M.M., Marshall W.E., Toles C.A. Agricultural by-products as granular activated carbon for adsorbing dissolved metals and organics // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 1998. - Vol. 71. - 131-140 p.
50. Rodriguez-Reinoso F. and Molina-Sabio M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview // *Carbon*. – 1992. – Vol. 30. - 1111-1118 p.
51. Pulido-Novicio L., Hata T., Kurimoto Y. u.c. Adsorption capacities and related characteristics of wood charcoals carbonized using a one-step or two-step process // *Journal of Wood Sciences*. – 2001. – Vol. 47. - 48-57 p.
52. Amaya A., Medero N., Tancredi N. u.c. Activated carbon briquettes from biomass materials // *Bioresource Technology*. – 2007. - Vol. 98. - 1635-1641 p.

53. J Pastor-Villegas., Pastor-Valle J.F., Meneses Rodríguez J.M. u.c. Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2006. - Vol. 76. - 103-108 p.
54. Hadjar H., Hamdi B., Jaber M. u.c. Elaboration and characterisation of new mesoporous materials from diatomite and charcoal // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. - Vol. 107. - 219-226 p.
55. Heschel W., Klose E. On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon // *Fuel*. – 1995. - Vol. 74. - 1786-1791 p.
56. Gergova K., Petrov N., Eser S. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis // *Carbon*. – 1994. - Vol. 32. - 693-702 p.
57. Ubago-Pérez R., Carrasco-Marín F., Fairén-Jiménez D. u.c. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. - Vol. 92. - 64-70 p.
58. Savova D., Apak E., Ekinci E. u.c. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas // *Biomass and Bioenergy*. – 2001. - Vol. 21. - 133-142 p.
59. Gergova K., Galushko A., Petrov N. u.c. Investigation of the porous structure of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural by-products in a stream of water vapor // *Carbon*. – 1992. - Vol. 30. - 721-727 p.
60. El-Hendawy A.A., Samra S.E., Girgis B.S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2001. - Vol. 180. - 209-221 p.
61. Lázaro M.J., Gálvez M.E., Artal S. u.c. Preparation of steam-activated carbons as catalyst supports // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2007. - Vol. 78. - 301-315 p.
62. Jasięko-Hałat M., Kędzior K. Comparison of molecular sieve properties in microporous chars from low-rank bituminous coal activated by steam and carbon dioxide // *Carbon*. – 2005. - Vol. 43. - 944-953 p.
63. Kaliyan N., Morey R.V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products // *Biomass and Bioenergy*. – 2009. - Vol. 33. - 337-359 p.
64. Wang Y., Noda K., Kagawa S. Manufacturing of activated carbon using furfural residue as raw material // *Chemistry letters*. – 2001. – Vol.1. - 1052-1053 p.
65. Vedernikov N., Kruma I., Zandersons J. u.c. Production of furfural and carbon materials from deciduous tree wood wastes // - 7th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. - Turku Abo, Finland, 2002. - 51-54 p.

66. Tuovinen F.H., Honkala R.J., Metsarinta M.L. Process for the production of activated carbon from a moist organic substance // UK Patent Appl. GB 2 038 869 A (30.06.1980).
67. Daugaviete M., Ūsīte A. Baltalksnis Latvijā. – Salaspils: Latvijas Valsts Mežzinātnes institūts „Silava”, 2006. -129 lpp.
68. Meža nozare Latvijā. – Rīga: Latvijas Republikas Zemkopības Ministrija, 2009. -48 lpp.
69. Saliņš Z. Mežs – Latvijas nacionālā bagātība. – Jelgava: Jelgavas tipogrāfija, 2002. – 248 lpp.
70. Autoru kolektīvs J. Broka vadībā. Meža enciklopēdija. 1. sējums. - Rīga: Apgāds Zelta Grauds, 2003. -367 lpp.
71. Cheng S.K. Composite products from lignocellulosic materials // European patent EP 0161766 (21.11.1985).
72. San Y.P., Nee L.A., Meng H.C. Physical and bending properties of injection moulded wood plastic composites boards // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2008. - Vol. 5. - 13-19 p.
73. Svoboda K., Pohořelý M., Hartman M. u.c. Pretreatment and feeding of biomass for pressurized entrained flow gasification // Fuel Processing Technology. – 2009. - Vol. 90. - 629-635 p.
74. ThermoWood Handbook. - Helsinki: Finnish ThermoWood association, 2003. - 66 p.
75. Militz H. Thermal treatment of wood: European processes and their background // 33rd Annual Meeting. 12–17 May, Cardiff-Wales – 2002. - 1–17 p.
76. Andersons B., Daugavietis M., Tuherm H. u.c. Lapu koku audzēšanas un racionālas izmantošanas pamatojums, jauni produkti un tehnoloģijas. - Rīga: Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts, 2009. -194 lpp.
77. Cheng S.K. Process for manufacturing composite products from lignocellulosic materials // United States Patent 4627951 (09.12.1986).
78. Garrote G., Dominguez H., Parajo J.C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials // Holz als Roh- und Werkstoff. – 1999/ - Vol. 57. - 191-202 p.
79. Arias B., Pevida C., Feroso J. u.c. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass // Fuel Processing Technology. – 2008. - Vol. 89. - 169-175 p.
80. Mani S., Tabil L.G., Sokhansanj S. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses // Biomass and Bioenergy. – 2006. - Vol. 30. - 648-654 p.

81. Agba D.S., Hounslow M.J., Seville J.P.K. Handbook of powder technology. Granulation. – Amsterdam: Elsevier, 2007. -1390 p.
82. Bradfield J., Levi M.P. Effect of species and wood to bark ratio on pelleting of southern woods // Forests Products Journal. – 1984. - Vol. 34. - 61-63 p.
83. Zandersons J., Tardenaka A., Spince B. u.c. Preparation of high density and strength carbon materials from deciduous wood // - 15th European Biomass Conference & Exhibition. – Berlin. Germany. 2007, - 2112-2117 p.
84. Li Y., Liu H. High-pressure densification of wood residues to form an upgraded fuel // Biomass and Bioenergy. – 2000. - Vol. 19. - 177-186 p.
85. Di Blasi C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis // Progress in Energy and Combustion Science. – 2008. - Vol. 34. - 47-90 p.
86. Cagnon B., Py X., Guillot A. u.c. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors // Bioresource Technology. – 2009. - Vol. 100. - 292-298 p.
87. Бронзов О.В., Уткин Г.К., Кислицын А.Н. у.с. Древесный уголь – получения, основные свойства и области применения древесного угля. - Москва: Лесная промышленность, 1979. - 137 с.
88. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. - Москва: Лесная промышленность, 1990. - 312 с.
89. Li W., Yang K., Peng J. u.c. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars // Industrial Crops and Products. – 2008. – Vol. 28. - 190-198 p.
90. Marcovich N.E., Reboredo M.M., Aranguren M.I. Modified woodflour as thermoset fillers: II. Thermal degradation of woodflours and composites // Thermochimica Acta. – 2001. – Vol. 372. - 45-57 p.
91. Shebani A.N., Van Reenen A.J., Meincken M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species // Thermochimica Acta. – 2008. – Vol. 471. (1-2) - 43-50 p.
92. Demirbaş A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass // Energy Conversion and Management. – 2000. – Vol. 41. - 633-646 p.
93. Stenseng M., Jensen A., Dam-Johansen K. Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2001. – Vol. 58-59. - 765-780 p.

94. Wang Z., Cao J., Wang J. Pyrolytic characteristics of pine wood in a slowly heating and gas sweeping fixed-bed reactor // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2009. - Vol. 84. - 179-184 p.
95. Girods P., Dufour A., Rogaume Y. u.c. Comparison of gasification and pyrolysis of thermal pre-treated wood board waste // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2009. - Vol. 85. - 171-183 p.
96. Demirbaş A. Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products // *Energy Conversion and Management*. – 2001. - Vol. 42. - 1229-1238 p.
97. Daud W.M.A.W., Ali W.Sh.W., Sulaiman M.Z. The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon // *Carbon*. – 2000. - Vol. 38. - 1925-1932 p.
98. Cagnon B., Py X., Guillot A. u.c. The effect of the carbonization/activation procedure on the microporous texture of the subsequent chars and active carbons // *Microporous and Mesoporous Materials*. - 2003, - Vol. 57. - 273-282 p.
99. Центральный научно-исследовательский и проектный институт лесохимической промышленности. Сборник трудов: Новое в лесохимии. – Москва: Лесная промышленность, 1973. - 247 с.
100. Plaksin G.V., Baklanova O.N., Duplyakin V.K. u.c. Microporous sorbents produced by pyrolysis and gasification of hydrolytic lignin // *Progress on Thermochemical Biomass Conversion*. // - 2001. - Vol. 2. - 1509 – 1516 p.
101. DIN 52183, Prüfung von Holz; Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes. November 1977.
102. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. – Москва: Лесная промышленность – 1965. - 412 с.
103. Besada A., Gawargious Y.A. Iodometric submicro determination of α -amino-alcohols by an amplification reaction // *Talanta*. – 1974. - Vol 21. - 1247-1252 p.
104. CEN/TC 335/WG 4 N122, Solid biofuels – Method for determination of mechanical durability of pellets and briquettes. February 2004.
105. ASTM D1895-96, Standard Test Methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability of Plastic Materials. April 2003.
106. DIN 51720, Bestimmung des Gehaltes an Fluchtigen Bestandteilen. Prüfung fester Brennstoffe. Jun 1978.
107. DIN 51719, Bestimmung des Aschgehaltes. Prüfung fester Brennstoffe. Jun 1978.
108. ISO 8840, Refractory materials – Determination of bulk density of granular materials (grain density). June 1987.

109. Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M. u.c. Acid-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production // *Bioresource Technology*. - 2000. - Vol. 71. - 87-92 p.
110. DIN 51 900, Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes. Verfahren mit isothermen Wassermantel. Jun 1986.
111. Под.ред. В.Б. Алесквского и К.Б. Яцимирского. Физико-химические методы анализа. -Химия, Ленинград, 1971. – 424 с.
112. ГОСТ 4453-74, Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. Издательство стандартов.
113. ISO 1304: 1999 (E). Rubber compounding ingredients – Carbon black – Determination of iodine adsorption number – Titrametric method.
114. Reimer L. Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. 2nd edition. – Berlin: Springer Verlag, 2000. – 544 p.
115. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – Москва: Высшая школа, 1985. - 327 с.
116. Gangadwala J., Radulescu G., Kienle A. u.c. New processes for recovery of acetic acid from waste water. – *Clean Technology Environmental Policy*. – Vol 10. – 2008. – 245-254 p.
117. Mittal A., Chatterjee S.G., Scott G.M. u.c. Modeling xylan solubilization during autohydrolysis of sugar maple wood meal: Reaction kinetics // *Holzforschung*. – 2009. – Vol. 63. – 307-314 p.
118. Grønli M.G., Várhegyi G., Di Blasi C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2002. – Vol. 41. - 4201–4208 p.
119. Yariv Sh. The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview // *Applied Clay Science*. - 2004. – Vol. 24. - 225-236 p.
120. Jeguirim M., Trouve G. Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis // *Bioresource Technology*. – 2009. – Vol. 100. – 4026-4031 p.
121. Sütcü H., Demiral H. Production of granular activated carbons from loquat stones by chemical activation // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2009. - Vol. 84.(1) - 47- 52 p.
122. Aho M. J., Tumnavuori J. L., Hämäläinen J. P. u.c. Determination of heats of pyrolysis and thermal reactivity of peats // *Fuel*. – 1989. – Vol. 68.(9) - 1107-1111 p.

123. Fisher T., Hajaligol M., Waymack B. u.c. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2002. –Vol. 62.(2) - 331-349 p.
124. Shafizadeh F. Introduction to pyrolysis of biomass // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 1982. – Vol. 3.(4) - 283-305 p.
125. Worasuwannarak N., Sonobe T., Tanthapanichakoon W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2007. – Vol. 78(2) - 265-271 p.
126. Szabó P., Várhegyi G., Till F. u.c. Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of two energy crops, *Arundo donax* and *Miscanthus sinensis* // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 1996. – Vol. 36.(2) - 179-190 p.
127. Rizhikovs J., Zandersons J., Puke M. u.c. Granular activated carbon from deciduous wood lignocellulose // *Combined and Hybrid Adsorbents. Fundamentals and Applications*. – Heidelberg: Springer Verlag - Ed. J.M. Loureiro, M.T. Kartel. – 2005. - 187.-193. p.
128. Gómez-Serrano V., González-García C.M., González-Martín M.L. Nitrogen adsorption isotherms on carbonaceous materials. Comparison of BET and Langmuir surface areas // *Powder Technology*. – 2001. - Vol. 116.(1) - 103-108 p.
129. Lima I.M., McAloon A., Boateng A.A. Activated carbon from boiler litter: process description and costs of production // *Biomass and Bioenergy*. – 2008. – Vol. 32. – 568-572 p.
130. Ng C., Marshall W.E., Rao R.M. u.c. Activated carbon from pecan shells: process description and economic analysis // *Industrial Crops and Products*. - 2003. – Vol. 17. – 209 – 217 p.
131. Ng C., Bansode R.R., Marshall W.E. Process description and producēt cost to manufacture sugarcane bagasse-based granular activated carbon // *International Sugar Journal*. - 2002. – Vol. 104. – 401-408 p.
132. Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M. u.c. Acid-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production // *Bioresource Technology*. - 2000. – Vol. 71. – 87-92 p.