

**RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**  
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte  
Polimērmateriālu ķīmijas katedra

**Jānis RIŽIKOVS**

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorants

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

**Promocijas darba kopsavilkums**

Zinātniskie vadītāji:

Dr. sc. ing.  
J.ZANDERSONS  
Dr. sc. ing.  
J.KAJAKS

**Rīga 2010**

UDK 674.04 (043.2 )  
Ri 990 a

Rižikovs J. Aktivētās ogles no hidrotermiski apstrādātās un granulētas koksnes. Promocijas darba kopsavilkums.-R.:RTU, 2010.-27 lpp.

Iespiests saskaņā ar PMĶ katedras 2010.gada 10. jūnija lēmumu, protokols Nr.84.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu Nacionālās programmas „Atbalsts doktorantūras programmu īstenošanai un pēcdoktorantūras pētījumiem” projekta „Atbalsts RTU doktorantūras attīstībai” ietvaros.



ISBN 978-9984-49-183-7

**PROMOCIJAS DARBS**  
**IZVIRZĪTS RĪGAS TEHNISKĀS UNIVERSITĀTES ĶĪMIJAS**  
**TEHNOLOĢIJAS INŽENIERZINĀTŅU**  
**DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI**

Promocijas darbs doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2010. gada 21. decembrī plkst. 15:00 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Āzenes ielā 14/24, 271. auditorijā.

Ar promocijas darbu var iepazīties RTU zinātniskajā bibliotēkā, Ķīpsalas ielā 10, Rīga, LV-1659 un Valsts Nacionālajā bibliotēkā, Anglikāņu ielā 5, Rīga, LV-1050.

**OFICIĀLIE OPONENTI**

Profesors, Dr. sc. ing. Jurijs Ozoliņš  
Rīgas Tehniskā universitāte

Vadošais pētnieks Dr. chem. Bruno Andersons  
Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūts

Profesore Dr. sc. ing. Līga Bērziņa-Cimdiņa  
Rīgas Tehniskā universitāte

**APSTIPRINĀJUMS**

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Jānis Rižikovs .....

Datums: 4.11.2010.

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu (9 nodaļas), eksperimentālo daļu (3 nodaļas), rezultātus un to izvērtējumu (11 nodaļas), secinājumus un izmantotās literatūras sarakstu. Saturs izklāstīts uz 121 lapaspuses. Darbs satur 27 attēlus, 28 tabulas, 12 formulas, 2 pielikumus un izmantotās literatūras sarakstu, kas ietver 132 literatūras avotus.

## PATEICĪBAS

Izsaku pateicību saviem promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem Asoc. Profesoram Dr. sc. ing. Jānim Kajakam un Vadošajam pētniekam 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, Vilhelmīnei Jurkjānei, Aleksandram Aršaņicam, Vladimiram Jakušinam, Dzintrai Vilsonai, Uldim Stirnam, Bruno un Ingeborgai Andersoniem, Elīnai Kapačai, Vladimiram Bizikam, Anrijam Verovkinam un Mārim Puķem, kā arī Ungārijas Zinātņu akadēmijas Materiālu un apkārtējās vides ķīmijas institūta doktorei Emmai Jakab par analīžu veikšanu, palīdzību un noderīgajiem padomiem eksperimentālajā darbā.

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

## SATURS

PROBLĒMAS BŪTĪBA UN AKTUALITĀTE .....	6
PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS .....	11
DARBA REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS .....	13
SECINĀJUMI.....	25
LITERATŪRA .....	26

## 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	Spēka kilogrami, granulu cietības mērvienība, iegūta Amandus Kahl Hardness tester iekārtā

## PROBLĒMAS BŪTĪBA UN AKTUALITĀTE

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 nākamajai paaudzībai.

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 izejvielām, tādēļ Latvijas zinātnieki koksnes ķīmijas problēmas ir pamatīgi pētījuši jau ilgu laiku, īpašu uzmanību pievēršot koksnes pārstrādei produktos ar augstu pievienoto vērtību.

### Tēmas aktualitāte

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. 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 daudzu valstu apkārtējās vides augstie normatīvi attiecībā uz notekūdeņiem. Arī citas nozares patērē AO, kā arī 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, ir 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**

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 tās reģenerēt. Augšminētā produkta izejvielas avotam - baltalkšņa (BA) koksnei, salīdzinot ar citām Latvijā augošām koku sugām, ir priekšrocības: pieejamība, lētums, ātraudzība un spēja augt mazvērtīgās augsnēs, tās bagātinot ar slāpekli.

## **Mērķa sasniegšanai darbā izvirzīti sekojoši uzdevumi:**

- pamatojoties uz literatūras datiem, izvēlēties lapu koku koksnes priekšapstrādes un aktivācijas tehnoloģiju tālākiem pētījumiem, ar mērķi iegūt kvalitatīvas GAO;
- eksperimentāli noskaidrot enerģētiski izdevīgāko un videi draudzīgāko hidrotermiskās priekšapstrādes tehnoloģiju, lai bez saistvielas varētu granulēt BA koksni;
- 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;
- izvēlēties piemērotāko granulēšanas paņēmieni, lai iegūtu mehāniski izturīgas MK granulas;
- izpētīt MK relatīvā mitruma pirms granulēšanas ietekmi uz iegūto granulu, to oglu un AO īpašībām;
- noskaidrot karbonizācijas un aktivācijas optimālos tehnoloģiskos parametrus, balstoties uz augstu produkta iznākumu, mehānisko izturību un poru struktūru;
- salīdzināt no MK iegūto GAO īpašības ar citām augstvērtīgām GAO, kas eksperimentāli pagatavotas no vispārattīrītām izejvielām (kokosriekstu čaumalām);
- novērtēt izstrādātās AO ražošanas tehnoloģijas realizācijas iespējas Latvijā un noteikt to pielietojuma sfēras.

## **Tēzes aizstāvēšanai**

- BA koksne, kurā ir daudz hemiceluložu un pentozānu, ir piemērots izejmateriāls ierosinātā temata realizācijas prasībām, kur ražošanas tehnoloģijā nepielieto neorganiskos katalizatorus un koksni apstrādā tvaika vidē zem spiediena.
- Hidrotermiskās apstrādes procesā hemicelulozes depolimerizējas un nodrošina MK pašaistošas īpašības, lai pēc blīvināšanas iegūtu blīvas un mehāniski izturīgas granulas.
- Optimizēts granulēšanas process (metode, mitrums un frakcionālais sastāvs pirms granulēšanas) dod iespēju iegūt izejmateriālu augstvērtīgu GAO iegūšanai.
- Iegūtās MK granulas ir termiski stabilākas par izejas BA koksni, un tādēļ pēc karbonizācijas un aktivācijas nodrošina augstāku aktivēto ogļu iznākumu.
- Izvēlētie tehnoloģiskie parametri ļauj iegūt blīvas, mehāniski izturīgas, mikroporainas dabas GAO ar visaugstāko adsorbcijas spēju un iznākumu, lai tās būtu salīdzināmas ar GAO, kas iegūtas no kokosriekstu čaumalām.
- Izstrādātā tehnoloģija ir videi draudzīga, ekonomiski izdevīga un piemērota Latvijas apstākļiem.

## **Darba zinātniskā novitāte**

Pētījumu rezultāti ļauj noskaidrot, kā BA koksnes hemiceluložu daļējās noārdīšanās process, neizmantojot neorganiskus katalizatorus, iespaido MK granulū, pārņemto granulū 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 nozīmība**

- 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.
- 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.
- Izstrādāts optimāls karbonizācijas un aktivācijas režīms, lai pēc aktivācijas iegūtu blīvas GAO ar augstu iznākumu, zemu noburzumu 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.

## Darba rezultātu aprobācija

Promocijas darba galvenie zinātniskie sasniegumi un rezultāti ir prezentēti un saņēmuši pozitīvu vērtējumu 13 starptautiskās zinātniskās konferencēs. Par promocijas darba tematu ir publicēti 18 drukāti darbi, tai skaitā 3 raksti (1., 6. un 8.) referējamos zinātniskajos žurnālos, 11 raksti pilnos konferenču referējamos darbu kopsavilkumos (2., 5., 7., 9-11., 14.-18.), 3 raksti abstraktu kopsavilkumos (3., 4. un 13.) 1 nodaļa grāmatā (ar autoru kolektīvu) (12.):

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. Rizhikovs J. Carbonaceous microporous sorbents from furfural production by-product. Abstracts of the 2<sup>nd</sup> meeting of the Nordic Baltic Network in Wood Material Science & Engineering. (WSE). 2006, 30-31 October, KTH Campus, Stockholm, Sweden, 3 p.
4. 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 // Programme Abstracts Resumes, First International Congress on Green Process Engineering, France, Toulouse, 24-26 April 2007, - 201. p.
5. 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.
6. Zandersons J., Dobele G., Tardenaka A., Spince B., Rizhikovs J. Alkšņa koksnes glabāšanas ilguma un ekstraktvielu satura iespaids uz termolīzes gaistošo produktu sastāvu // Latvijas Ķīmijas žurnāls. – 2008. – Nr. 3 - 291-302 lpp.
7. 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, – Roma: Grafica e impaginazione, - 62-65 p.
8. Zandersons J., Dobele G., Jurkjaņe V., Tardenaka A., Spince B., Rizhikovs J., Zhurinsk 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.
9. Zandersons J., Rizhikovs J., Tardenaka A., Spince B. Lignocellulose of soft structure deciduous wood as a raw material for carbon products // Proceedings of the 10<sup>th</sup> European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Sweden, Stockholm, August 25-28 2008. – Stockholm: US-AB, - 376-379 p.
  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 // Proceedings of the 16<sup>th</sup> European Biomass Conference and Exhibition, Valencia, Spain, 2-6 June 2008, - 1106-1111 p.
  11. Arshanitsa A., Barmina I., Dizhbite T., Telysheva G., Zake M., Rizhikov J. Combustion and emission characteristics of the plant biofuel pellets // Proceedings of the 16<sup>th</sup> European Biomass Conference and Exhibition, Valencia, Spain, 2-6 June 2008, - 1482-1491 p.
  12. Tardenaka A., Rizhikovs J., Spince B., Zandersons J. Environmental problems in production of high-density activated carbon from wood // Chapter in Kozłowski 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.
  13. 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 // Abstract book of International conference Eco-Balt 2008, Riga, Latvia, 15-16 May 2008, 23. p.
  14. 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.
  15. 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.
  16. 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.
  17. 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.
  18. 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

## PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS

**Ievadā** ir pamatota promocijas darba aktualitāte, formulēts mērķis un uzdevumi, kā arī izklāstītas promocijas darba pamatnostādnes.

**Pirmā nodaļa** ir literatūras apskats, kurā dots aktivēto ogļu (AO) raksturojums, un apskatītas izejvielas, iegūšanas metodes un pielietojums. Dots baltalkšņa (BA) koksnes raksturojums un ķīmiskais sastāvs. Izejvielas analizētas piemērotas koksnes hidrotermiskās apstrādes tehnoloģijas. Aprakstīta granulēšanas un karbonizācijas procesa būtība un produktus ietekmējošie faktori. Literatūras apskatā apkopotā informācija ļāva izvēlēties videi draudzīgo fizikālo aktivācijas metodi ar pārkarētu ūdens tvaiku promocijas darba pētījumiem. Kā izejviela izvēlēta ātraudzīgā un lētā BA koksne, kura satur pietiekošu daudzumu hemiceluložu, kas pēc hidrotermiskās apstrādes darbojas kā granulēšanas saistviela.

**Otrā nodaļa** ir eksperimentālā daļa, kurā pamatota BA koksnes izvēle un aprakstīta paraugu sagatavošana, kā arī atspoguļoti darbā izmantotie materiāli, metodes un iekārtas. Promocijas darbā jaunās tehnoloģijas izstrādāšanai izmantota shēma, kas parādīta 1. attēlā.



1. att. Eksperimentālā shēma granulveida aktivēto ogļu iegūšanai no modificētas baltalkšņa koksnes

Promocijas darba eksperimentālā gaita un izmantotās analīzes metodes shematiski attēlotas 2. attēlā.



## DARBA REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Kā vispiemērotākā lapu koku suga darba izstrādei ir izvēlēts baltalksnis (*Alnus Incana* (L.) Moench), jo BA koksne ir salīdzinoši lēta, ātraudzīga un Latvijā plaši pieejama, ar augstu hemiceluložu saturu [4].

### Hidrotermiskā apstrāde

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 (ūdens vidē);
- 2) laboratorijas autoklāvā ar periodisku piesātināta tvaika padevi un nopūšanu;
- 3) tvaiku caurplūdes reaktorā;
- 4) pilotiekārtā – autoklāvā (tvaika vidē).

Pēc ar ūdeni piesātinātas koksnes karsēšanas laboratorijas autoklāvā, iegūta MK ir jāžāvē. Lai iegūtu 1 kg absolūti sausas MK, jāiztvaicē 5.0 – 5.6 kg ūdens (skat. 1. tabulu). Secināts, ka 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. 1. tabulu). Redzams, ka šis paņēmiens dod iespēju samazināt gan enerģijas patēriņu tvaika ražošanai, gan attīrāmo izmešu daudzumu.

1. 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 (ūdenī)	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 (tvaika vidē)	85–91	0.5-0.6	3.9-6.0		0.2	

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. 1. tabulu). MK iznākums ir pietiekami augsts (87-92% no a.s. koksnes) ar nepieciešamo iekšējās saistvielas – ūdenī šķīstošo vielu daudzumu tajā. Pilotiekārtā noskaidrota iespēja būtiski saīsināt procesa laiku, kas ļauj hidrotermiskai apstrādei izmantot nepārtrauktas darbības tvaika caurplūdes aparātus.

Trūkums caurplūdes reaktora izmantošanai ir tāds, ka pēc modificēšanas iegūtai MK masai ir augsts mitruma saturs 30 – 60% (skat. 1. tabulu). MK ir jāzāvē, 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 pilotiekārtu - autoklāvu, kas paredzēts koksnes termiskai apstrādei zem spiediena. Modificējot koksni šādā periodiskās 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 - koncentrācija līdz 0.2% (skat. 1. tabulu). Etiķskābes koncentrācija palielinājusies līdz ar kondensūdeņu daudzuma samazināšanos, bet tā nerada sarežģījumus ūdens attīrīšanas iekārtās [5]. 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 tvaika vidē.

## **Modificētas 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. 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. Mūsdienās procesus, kur ar spiediena palīdzību blīvina dažādus izejmateriālus, klasificē 3 veidos [6]: granulēšana ekstrūderā; granulēšana plakanās matricas granulatorā; briketēšana.

Promocijas darbā apskatīti un salīdzināti pirmie 2 augstākminētie granulēšanas varianti - ekstrūders un plakanās matricas granulators. Abiem granulēšanas variantiem sagatavoja vienādu izejmateriālu (fr.  $\leq 2$  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. 2. tabulu).

2. tabula

MK granulēšanas paņēmiena ietekme uz granulū īpašībām

Granulatora tips	Granulu iznākums, % a.s.m.	Granulu raksturojums		
		Blīvums, g/cm <sup>3</sup>	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/cm<sup>3</sup>; par 36% lielāks nekā ekstrūderā iegūtām granulām. Tāda pati tendence ir iegūto granulū tilpumsvaram, attiecīgi, 730 – 760 g/l un 463 – 524 g/l (skat. 2. tabulu). Plakanās matricas granulatorā iegūtām granulām ir gandrīz uz pusi lielāka cietība nekā ekstrūderā iegūtajām granulām. Tā noteikta, izmantojot firmas KAHL granulū cietības pārbaudes iekārtu.

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

### Modificētas koksnes granulū termiskā stabilitāte

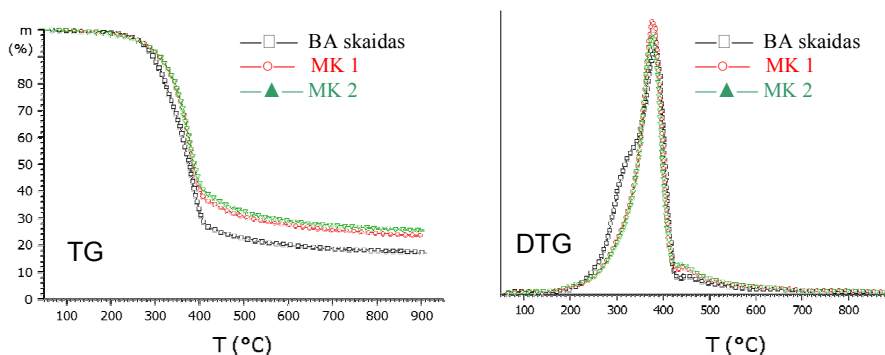
Lai novērtētu izejvielas ķīmiskā sastāva termisko stabilitāti, pētāmajiem paraugiem noteica celulozes, lignīna un hemiceluložu saturu. Koksnes termiskās destrukcijas stabilitāte lielā mērā ir atkarīga no individuālo komponentu termiskās stabilitātes, tādēļ arī pie dažādiem hidrotermiskās apstrādes apstākļiem iegūtai un izejas BA koksnei šī stabilitāte ir atšķirīga (skat. 3. tabulu). Hidrotermiski apstrādātai koksnei celulozes un lignīna saturs ir augstāks kā izejas BA koksnei. Tas izskaidrojams ar to, ka ir samazinājies hemiceluložu daudzums. 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 ogļhidrātiem un furāna atvasinājumiem, kas granulēšanas procesā stājas reakcijā ar celulozi un lignīnu, izveidojot t.s. mobilos tiltus, kuri pēc granulū atdzišanas sacietē un veido blīvu struktūru. Šī blīvā struktūra nodrošina MK granulū termisko stabilitāti un mehānisko izturību.

Izejas un hidrotermiski apstrādātas BA 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)

Izejas un 1 un 2 stundas hidrotermiski apstrādātu BA koksni pētīja, vienlaicīgi izmantojot termogravimetrijas/masspektrometrijas (TG/MS) metodi. Termiskās destrukcijas līknes raksturs (DTG) neapstrādātai BA koksnei ir tāds pats, kā citiem LC materiāliem [7].



3. att. Izejas BA un MK paraugu TG un DTG līknes

3. attēlā redzamā 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. BA koksnes paraugam plecs DTG līknē norāda uz nesadalījušos hemiceluložu klātbūtni. Hemicelulozes termiski

sadalās pie zemākām temperatūrām 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. Karbonizācijas laikā notiek tālākas reakcijas un izveidojušies savienojumi un tilti veido stabilas oglekļa struktūras. Līdzīgs DTG līknes raksturs ir augļu kauliņu gadījumā [8], kuriem jau dabiski ir izveidojusies stabila struktūra.

### Hidrotermiskās apstrādes parametri

Karstā ūdenī šķīstošo vielu saturs (līdz pat 10.3%) ir augstāks 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 (skat. 4. tabulu). Ņemot vērā iepriekš iegūtos rezultātus, šāds karstā ūdenī šķīstošo vielu saturs ir pietiekams, lai iegūtu kvalitatīvas granulas. Malt MK ir enerģētiski izdevīgāk un tai ir optimāls fracionālais sastāvs, lai iegūtu blīvas un mehāniski izturīgas granulas [9].

4. tabula

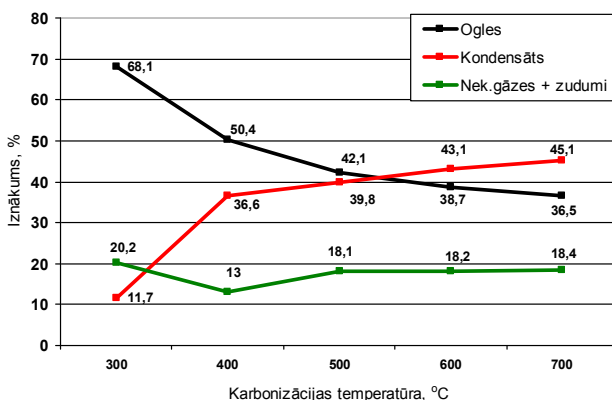
Izejas un hidrotermiski apstrādātas BA koksnes ķīmiskais un elementsastāvs

Modificēta koksne (2 h, T=180°C)	MK raksturojums		Granulas			
	Iznākums, %	Karstā ūdenī šķīstošās vielas, %	Iznākums, %	Blīvums, g/cm <sup>3</sup>	Tilpum- svars, g/l	Cietība, kG
Šķelda, malta ≤ 2.00 mm	84.6	10.28	93.4	1.379	766	50.9
Skaidas, 0.63-2.00 mm	84.2	5.70	93.9	1.300	723	40.2
Skaidas, ≤ 0.63 mm	87.1	7.02	85.3	1.364	746	51.2
Skaidas, ≤ 2.00 mm	84.6	6.31	84.7	1.335	760	45.5

### Karbonizācijas un aktivācijas režīms

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°C/min). Karbonizācijas eksperimentus veica 1 l laboratorijas retortē ar ārejo 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%.



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

4. 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 oglekļa dioksīda saturs, parādās ūdeņradis, samazinās oglekļa dioksīda daudzums. Protams, lai atbrīvotos no darvas paliekām kokogļēs, tās jākvēlina ilgāk un jo augstāka karbonizācijas beigu temperatūra, jo augstāks negaistošā oglekļa saturs ogļēs, bet zemāks to iznākums (skat. 5. tabulu).

5. 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

Ogļu iznākums ir atkarīgs no karbonizācijas beigu temperatūras un izmantotās koku sugas. Parasti tas mēdz svārstīties robežās no 20 – 30% no a.s. masas [10]. Bet MK granulu karbonizācijas iznākums ir augstāks - ap 40% no a.s. MK masas. Tas ir pateicoties tam, ka pēc hidrotermiskās apstrādes noārdījušies

koksnē esošie mazmolekulārie savienojumi un līdz ar to oglekļa saturs ir lielāks nekā izejas BA koksnē. Pārogļotas MK granulas ir 3 reizes blīvākas par kokoglēm no BA koksnes [10].

Kā kontroles izejmateriāls izvēlētas kokosriekstu čaumalas, kuras plaši izmanto blīvu un mehāniski stipru GAO ražošanā [11]. Tās ir lielisks izejmateriāls, jo, kā redzams 5. tabulā, pelnu saturs oglēm ir uz pusi mazāks kā MK granulū 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 līdzīgs GAO, kas iegūtas no kokosriekstu čaumalām.

Karbonizācijas temperatūras ietekmes pētījumu ietvaros, pie dažādām temperatūrām karbonizētām MK granulām veica aktivāciju laboratorijas retortē, kas aprīkota ar tvaika pārkarsēšanas mezglu (aktivācijas temperatūra 850±10°C, aktivācijas laiks – 90 min un tvaika - oglekļa attiecība 3:1). Mānīgs ir lielais ogļu iznākums pie 300 un 400°C (skat. 5. tabulu), jo pie tik zemas temperatūras iegūtām oglēm ir arī zems negaistošā oglekļa saturs, kas parādās AO iznākumos pēc aktivācijas. 6. tabulā redzams, ka augstāks tilpumsvars un iznākums ir oglēm, kas pirms aktivācijas karbonizētas līdz beigu temperatūrai 500 – 700°C.

6. tabula

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

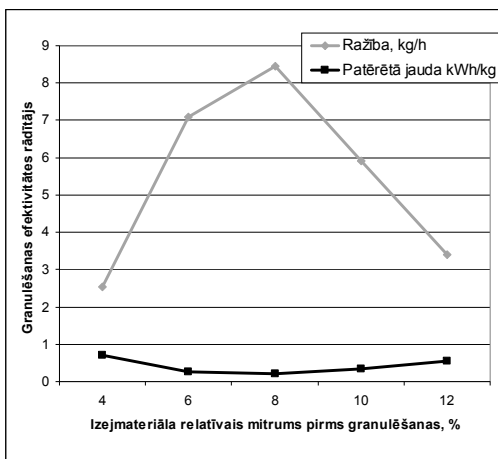
Karbonizācija			Aktivācija	
Beigu temperatūra, °C	Iznākums, %	Tilpumsvars, g/l	Iznākums, %	Tilpumsvars, g/l
300	68.1	557	13.4	345
400	50.4	526	15.3	352
500	42.1	537	18.1	369
600	38.7	538	18.2	377
700	36.5	569	17.3	368
Kokoss (500°C)	32.8	609	15.9	484

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 377 g/l (skat. 6. 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.

## Granulēšanas procesa optimizācija

Strādājot ar MK secināts, ka liela nozīme ir izejmateriāla relatīvajam mitrumam pirms granulēšanas. Izejmateriālā esošais ūdens darbojas gan kā sava veida saistviela, gan kā smērviela. Ūdens palielina kontaktvirsmu 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. Augstas kvalitātes skuju koksnes skaidu granulas var pagatavot, ja izejmateriāla relatīvais mitrums ir robežās ir no 6 – 12% [12]. MK atšķiras no parastas koksnes, tādēļ, lai uzlabotu granulveida adsorbentu kvalitāti, izpētīja izejas relatīvā mitruma ietekmi uz iegūto granulu īpašībām.

Izejmateriāla relatīvais mitrums ietekmē granulēšanas procesa ražību un procesā 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 iekārtās. 5. att. redzams, ka konkrētā granulatorā ražība, rēķinot uz absolūti sausu 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%.



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

Lai saražotu 1 kg absolūti sausu MK granulu, granulatora patērētā jauda krietni atšķiras atkarībā no izejvielas 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 (skat. 5. att.).

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 atsaucēs

parauga kokosriekstu čaumalu AO tilpumsvara līmenim (skat. 7. tabulu), kas ir 609 g/l. 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 arī ir vislielākais tilpumsvars – 457 g/l.

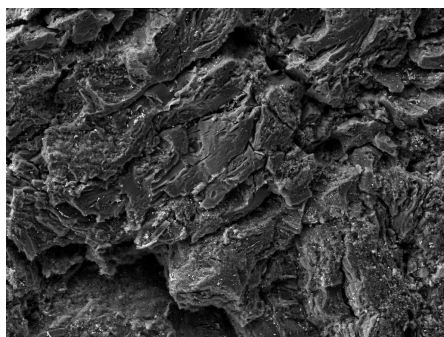
7. tabula

Karbonizētu granulu un aktivēto ogļu mehāniskās īpašības atkarībā no relatīvā mitruma satura pirms granulēšanas

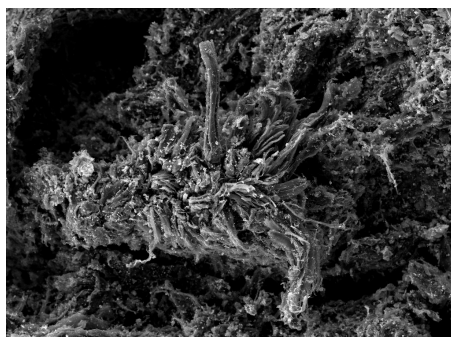
Mitruma saturs, %	4	6	8	10	12
Karbonizētas MK granulas (T=600°C, 2°C/min)					
Pelnu saturs, %	3.02	2.15	2.65	2.35	2.2
Tilpumsvars, g/l	570	605	596	602	597
Blīvums, g/cm <sup>3</sup>	1.161	1.160	1.157	1.144	1.107
Cietība, kG	18	22	23	20	16
Aktivētās ogles (T=850°C, laiks 90 min, Tvaiks/C=3/1)					
Pelnu saturs, %	6.29	4.43	5.31	4.45	4.35
Tilpumsvars, g/l	399	436	438	457	439
Iznākums, % MK masas	18.1	20.3	20.2	20.9	20.8
Noberzums, %	6.8	5.3	6.0	4.3	4.9

### Iegūto aktivēto ogļu raksturojums

Skenējošā elektronu mikroskopā (SEM) iegūtajos attēlos GAO paraugiem (skat. 6. att. (a)) struktūra ir irdena, jo izdegšanas rezultātā atbrīvojušies gan primārā struktūra, gan izveidojušies jauna sekundārā poru struktūra.



SEM MAG: 500 x  
HV: 15.0 kV  
VAC: HiVac  
DET: SE Detector  
DATE: 03/05/10  
Device: VEGA5136MM  
200 um  
Vega ©Tescan  
Digital Microscopy Imaging



SEM MAG: 500 x  
HV: 15.0 kV  
VAC: HiVac  
DET: SE Detector  
DATE: 03/05/10  
Device: VEGA5136MM  
200 um  
Vega ©Tescan  
Digital Microscopy Imaging

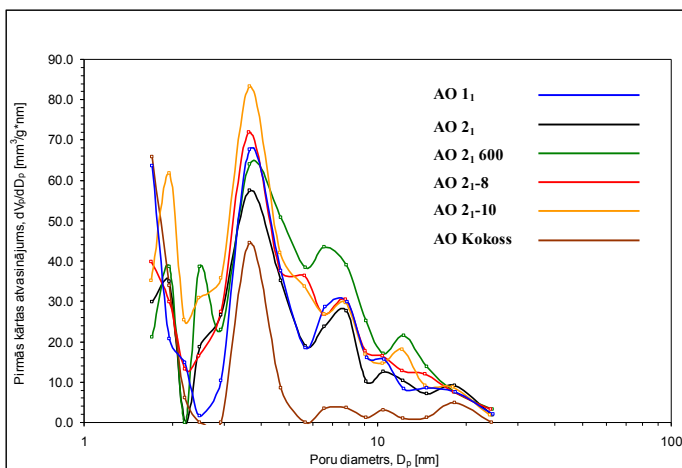
a

b

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

Sekundāro struktūru veido mazākās poras – mikro- un mezoporas, kuras ar SEM nav iespējams saskatīt. Par šīm porām var spriest pēc adsorbcijas spējas un sorbtometrā iegūtajiem rezultātiem. 6. att. (b) uzņēmumā redzams, ka pēc aktivācijas ir saglabājušies arī izejas koksnes šķiedras struktūras elementi, kas MK granulās pildījušas matricas lomu, bet AO paraugos tās vairs tik lielu lomu nespēlē.

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.



7. att. GAO poru sadalījums paraugos pēc diametra

Poru sadalījums pēc izmēriem rāda, 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 – 1<sub>1</sub>). Šīm oglēm bija zemas mehāniskās īpašības un iznākums. Visaugstāko smalko mezoporu saturu uzrāda GAO paraugi AO 2<sub>1</sub>-10 un AO 2<sub>1</sub>-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. 8. tabulu), kam ir ļoti liela nozīme adsorbcijas procesos.

## GAO īpašības, kas pagatavotas no MK un kokosriekstu čaumalām

Kvalitātes rādītāji	Izejviela					
	Modificēta koksne					Kokosriekstu čaumalas
	1 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub>	2 <sub>1</sub> -600	2 <sub>1</sub> -8	2 <sub>1</sub> -10	
BET virsmas laukums, m <sup>2</sup> /g	1171.1	950.3	1162	1054	1069.6	1390
Kopējais poru tilpums, mm <sup>3</sup> /g	781.7	669.5	686.5	772.4	780.9	686
Mikroporu tilpums, mm <sup>3</sup> /g	382.1	298.5	353.3	325.3	304.1	500
Ads. pēc I <sub>2</sub> , 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	377	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

Tilpumsvars adsorbentiem, kas iegūti no MK, nedaudz atpaliek, salīdzinot ar kokosriekstu čaumalām, bet sasniegtais rezultāts 457 g/l (skat. 8. tabulu - 2<sub>1</sub>-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.

### Izstrādātā tehnoloģija un iegūto GAO pašizmaksa

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

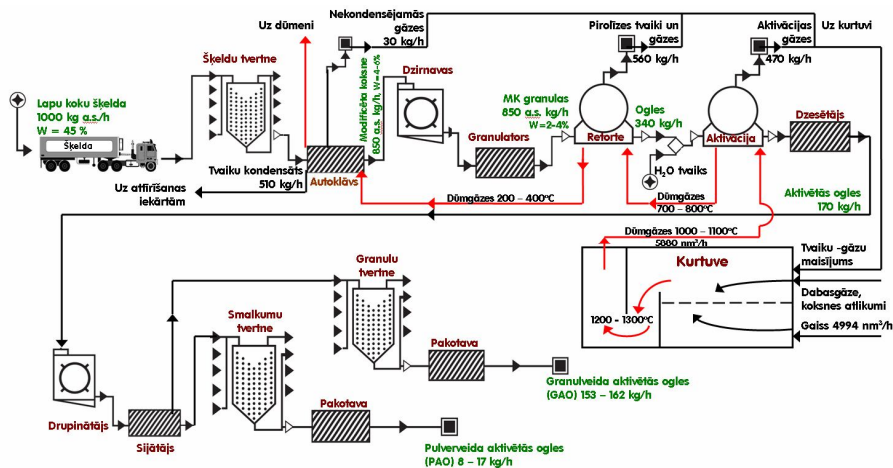
- hidrotermiskās apstrādes iekārta – autoklāvs;
- hidrotermiskās apstrādes ilgums – 2 stundas;
- granulātoru tips – plakanās matricas granulātors;
- frakcionālais sastāvs pirms granulēšanas – modificēta šķelda, kas pēc tam malta caur 2 mm sietu;
- karbonizācijas beigu temperatūra 600°C;
- mitrums pirms granulēšanas 8 – 10%;
- aktivācijas temperatūra 850°C;
- aktivācijas ilgums 90 min;
- 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) tālākai malšanai un granulēšanai. Patērētais ūdens daudzums tvaika vides nodrošināšanai nepārsniedz 0.6 kg/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.

GAO, kas pagatavotas pēc izstrādātās tehnoloģijas (skat. 8. att.), darbojas kā labs adsorbents ne tikai gāzes fāzē, kā bija paredzēts promocijas darba sākumā, bet arī šķidrā fāzē.

Grila kokogļu cena ir 350 EUR/t un no 2.7 cieš m<sup>3</sup> iegūst ap 0.28 t kokogļu, kas maksā 98 EUR. No granulētas MK ražojot GAO, kuru cena ir aptuveni 4000 EUR/t, ieņēmumi no 2.7 cieš m<sup>3</sup> būtu 0.165 × 4000 = 660 EUR jeb gandrīz 7 reizes lielāki. Ja GAO 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.



8. att. Tehnoloģiskā shēma AO iegūšanai no BA koksnes

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 racionāli nodrošinātu ogļu ražošanas procesu ar siltuma enerģiju (skat. 8. att.). Līdz ar to izmešu daudzums atmosfērā nepārsniegtu pieņemtās normas, bet hidrotermiskā apstrādē radušies notekūdeņi ir viegli attīrāmi (satur pārsvarā etiķskābi un nedaudz furfuroļu).

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 adsorbīcijai;
- 6) Ūdens un gāzmasku filtros;
- 7) Alus un degvīna dzidrināšanai.

## SECINĀJUMI

1. Darba teorētisko pētījumu daļā noskaidrotas metodes, ar kādām no ātraudzīgās un lētās baltalkšņa koksnes ir iespējams iegūt augstvērtīgas aktivētās ogles 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, nelietojot papildus saistvielas un piedevas.
3. Izvēlēta pieņemamākā iekārta (pilotiekārta – autoklāvs), ņemot vērā gan ekoloģiskos (vizemākais 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/cm<sup>3</sup>), tilpumsvaru (760 g/l) un cietību pēc Kahl (58 kG).
6. Hidrotermiskā apstrāde ar tai 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 pārkarētu 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 m<sup>2</sup>/g,

kopējais poru tilpums 780.9 mm<sup>3</sup>/g, mikroporu tilpums 304.1 mm<sup>3</sup>/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 pielietojuma 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 hidrotermiskā apstrādē radušies notekūdeņi ir viegli attīrāmi (pārsvarā satur etiķskābi un neredz furfurolu).

## 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 Technologie. (Marsh H., Heintz E.A., Rodriguez-Reinoso F. Eds). – University of Alicante: Secretariado de Publicaciones, 1997. - 669 p.
3. The Freedomie Group. World Activated Carbon. Industry Study with Forecasts for 2012 & 2017. Study No 2363. – Cleveland, Ohio: Freedomia group inc., 2008. - 364 p.
4. Daugaviete M., Ūsīte A. Baltalksnis Latvijā. – Salaspils: Latvijas Valsts Mežzinātnes institūts „Silava”, 2006. -129 lpp.
5. Gangadwala J., Radulescu G., Kienle A., Steyer F., Sundmacher K. New processes for recovery of acetic acid from waste water. – Clean Technology Environmental Policy. – Vol 10. – 2008. – 245-254 p.
6. Kaliyan N., Morey R.V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products // Biomass and Bioenergy. – 2009. - Vol. 33. - 337-359 p.
7. Yariv Sh. The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview // Applied Clay Science. - 2004. – Vol. 24. - 225-236 p.
8. Sütçü 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.
9. Arias B., Pevida C., Ferrero J. u.c. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass // Fuel Processing Technology. – 2008. - Vol. 89. - 169-175 p.

10. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. - Москва: Лесная промышленность, 1990. - 312 с.
11. 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.
12. Li Y., Liu H. High-pressure densification of wood residues to form an upgraded fuel // Biomass and Bioenergy. – 2000. - Vol. 19. - 177-186 p.