

УДК 676:661.728

ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕХАНОХИМОАКТИВАЦИИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ КОМПОНЕНТОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ*

© А.В. Афанасова^{1**}, И.С. Артамонов², Н.А. Шлыков²

¹ Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,
В.О., 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106, Россия,
afanasova_av@pers.spmi.ru;

² Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна, ВШТЭ, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург,
198095, Россия

В статье представлены результаты обоснования возможности применения механохимоактивации гидролизного лигнина, включающей механическую обработку в высокоскоростной мельнице с добавлением кальцинированной соды, для дальнейшего использования его как компонента топливных брикетов в комбинации с березовыми опилками. Проведена оценка водной вытяжки лигнина без обработки и после активации в мельнице для обоснования необходимости применения кальцинированной соды с целью нейтрализации его кислотной составляющей. Так, уровень pH водной вытяжки лигнина без обработки составляет 3.70. Получено, что добавление кальцинированной соды в количестве 500 г/т позволяет повысить уровень pH водной вытяжки лигнина после обработки с 3.70 до 7.03. Установлено, что применение термической обработки березовых опилок с добавлением кальцинированной соды и последующей активацией в высокоскоростной мельнице приводит к повышению значения энергии активации образцов, что подтверждается методами термического анализа при анализе данных, полученных в трех скоростях нагрева. Среднее значение энергии активации для лигнина после механохимоактивации составляет 188.63 кДж/моль, для березовых опилок – 311.03 кДж/моль. Обоснована возможность применения механохимоактивации для гидролизного лигнина и березовых опилок, заключающаяся в синергетическом эффекте применения механической активации посредством измельчения в планетарной мельнице и химической активации, что позволит получить высококачественные брикеты с высокой теплотворной способностью.

Ключевые слова: технический гидролизный лигнин, березовые опилки, топливные брикеты, механохимоактивация, энергия активации, термический анализ.

Для цитирования: Афанасова А.В., Артамонов И.С., Шлыков Н.А. Обоснование возможности применения механохимоактивации для модификации компонентов, входящих в состав топливных брикетов // Химия растительного сырья. 2025. №1. С. 341–350. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250115158>.

Введение

В условиях интенсивного развития производств и необходимости получения высококачественной продукции отмечается значительный рост сопутствующих отходов [1–3]. Актуальными задачами в данных условиях является вовлечение в переработку отходов производства и нетрадиционных источников сырья, а также совершенствование существующих технологий и регулирование данных вопросов на государственном уровне [4–6].

Организация утилизации и переработки отходов лесозаготовительного производства представляет собой комплексную научную проблему. Одним из основных направлений ее решения является развитие производства экологически чистого биотоплива из древесных отходов в виде пеллет и брикетов. Что представляется возможным потому, что древесина CO₂-нейтральна, содержит незначительно количество серы и относится к возобновляемым ресурсам. Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике относится к приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития России.

*Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.20250115158s

** Автор, с которым следует вести переписку.

Технический гидролизный лигнин представляет собой отходы промышленности целлюлозно-бумажной переработки, утилизация которого связана со значительными трудностями ввиду его состава, в то же время область его применения достаточно ограничена [7]. С точки зрения химического строения лигнин представляет собой полимер ароматической природы, структурная единица которого в основном представлена фенилпропановыми звенями, соединенными между собой α -O-4-эфирной связью [8]. При этом отмечается неоднородность его состава и наличие в нем кислот, что ограничивает возможности его применения без предварительной активации. Лигнин может быть использован как диспергатор (для углеродной сажи), наполнитель (для каучука, мыла и т.д.), связующее при производстве микроудобрений, в качестве добавок к бурильным растворам и др. В работе [9] отмечается возможность применения лигнина как органического мелиоранта-сорбента, в работе [10] отмечена возможность использования лигнина при создании искусственных грунтов.

Одним из перспективных направлений применения технического лигнина является брикетирование [11–13], что обусловлено его способностью переходить в вязкопластическое состояние под давлением. На рисунке 1 представлены продукты, получение которых возможно путем брикетирования с использованием лигнина и возможности применения [14].

В работе [15] рассмотрены существующие направления валоризации лигнинов, как исходных, так и после их обработки. Показана возможность применения гидрогелей лигнина, обладающих высокой сорбционной активностью по отношению к тяжелым металлам, что позволяет применять их при очистке сточных вод [16–18].

К существующим методам модификации различных видов сырья для его применения являются химическая и физическая активация с применением различных реагентов и направленных воздействий [19–21]. Вовлечение лигнина в производство возможно после его обработки, в том числе с применением минеральных кислот и кислот Льюиса в процессах карбонизации углеродистого сырья. Термический метод воздействия [22] может использоваться для лигнинов с применением органических растворителей, что приводит к образованию высококипящих продуктов с высокой долей кислот. Полученные продукты могут использоваться для получения моторного топлива [23]. Использование щелочных реагентов в сочетании с обжигом в окислительной среде дает возможность получения оксидатов, применение которых отмечено в биохимической переработке [24]. В работах [25, 26] показано, что изменение лигнина посредством его активации приводит к повышению прочностных характеристик топливных брикетов.

Важной характеристикой энергетического сырья является его теплотворная способность [27]. Существует порядка 150 уравнений, полученных эмпирически, для установления значений теплоты сгорания, при этом основной количественной характеристикой, используемой при расчете, является зольность образца [28–30]. Оценка органической составляющей образцов возможна с применением термических методов анализа, в том числе дифференциальной сканирующей калориметрией, термогравиметрического анализа, также масс-спектроскопией отходящих газов [31–33]. Применение указанных методов исследования позволяет определить изменения значений энергии активации, установить зольность и количественно оценить активацию сырья после воздействий [34, 35].

Цель работы – обоснование синергетического эффекта применения механохимоактивации лигнина и березовых опилок путем механической обработки в высокоскоростной мельнице с добавлением кальцинированной соды и предварительной термической активацией опилок на основе интерпретации данных термического анализа для получения высококачественных топливных брикетов.

Материалы и методы исследования

Объектами исследования в представленной работе являлись технический гидролизный лигнин и березовые опилки. Для березовых опилок определен состав сгораемой части по содержанию углерода, водорода и кислорода, что составляет 48.5; 6.5 и 45.0% соответственно. Для лигнина C=62%, H=6%, O=32%. Для березовых опилок исходный размер частиц составляет – 8 мм, при этом 15% частиц имеет размер менее 0.4 мм. Для исходных березовых опилок содержание целлюлозы составляет 40.8%; гемицеллюлозы – 32.4% и собственно лигнина – 20.1%. Влажность исходных березовых опилок и лигнина составляет соответственно 12.3 и 61.8%. В таблице 1 представлен элементный состав несгораемой части березы и лигнина.

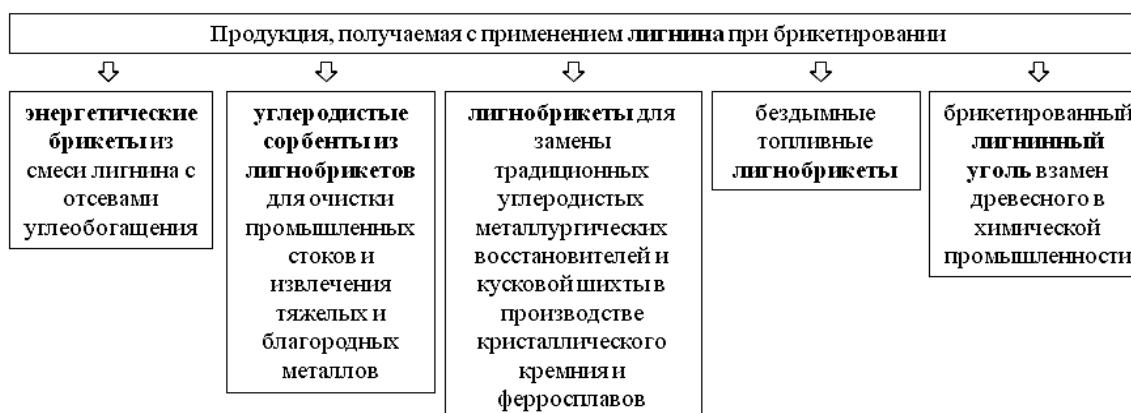


Рис. 1. Продукция, получаемая при брикетировании с использованием лигнина

Таблица 1. Элементный состав несгораемой части березы и лигнина

Материал	Содержание, отн.%								
	SiO ₂	CaO	K ₂ O	MnO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	Проч.
Лигнин	50.071	17.591	2.721	0.802	8.343	16.265	3.156	0.738	0.313
Береза	42.269	29.409	9.171	6.665	5.237	3.589	1.578	1.33	0.752

Исследование механохимоактивации лигнина включает: определение pH водной вытяжки до и после активации с кальцинированной содой для обоснования ее расхода с целью нейтрализации кислот и оценка энергии активации образцов после обработки в планетарной мельнице с обоснованным расходом кальцинированной соды с применением термического анализа. Исследование механохимоактивации березовых опилок включает термическую обработку опилок в присутствии кальцинированной соды с последующей обработкой в планетарной мельнице и оценку энергии активации образцов посредством термического анализа.

Для оценки водной вытяжки лигнина использовано соотношение Т : Ж как 1 : 10, в качестве жидкой фазы использована дистиллированная вода. Замеры уровня pH проводились для лигнина без обработки и после механоактивации в мельнице, а также после механохимоактивации в присутствии кальцинированной соды. Замер уровня pH проводился с применением настольного pH метра Ohaus Starter ST3100-F.

Для механохимоактивации была использована высокоскоростная мельница Emax фирмы Retsch. Время обработки составляло 5 мин, частота оборотов мельницы – 1000 об./мин. В качестве реагента при механохимоактивации была использована кальцинированная сода. Термическая обработка березовых опилок с расходом соды 500 г/т была проведена с применением установки Binder, время обработки – 2 ч, температура обработки – 160 °C. Исследование образцов для каждой из стадий механохимоактивации, а также для исходных образцов проводилось с применением оптического микроскопа Zeiss Axio Lab A1, с получением не менее 50 изображений для каждого образца. Для проведения термического исследования образцов был использован термический анализатор SDT Q-600 фирмы TA Instruments. Термогравиметрические кривые получение при нагреве в окислительной среде при трех скоростях нагрева. Каждый эксперимент повторялся три раза для минимизации погрешности. Полученные данные термического анализа были усреднены, после чего были проведены расчеты энергии активации, с использованием методов Фридмана и Озавы-Флинна-Уолла, что также позволяет минимизировать погрешность [36–38].

Результаты и обсуждения

Результаты исследования водной вытяжки лигнина до и после активации приведены на рисунке 2. Время обработки составило 5 мин, частота оборотов мельницы – 1000 об./мин.

Интерпретация результатов, приведенных на рисунке 2, позволяет установить, что при механоактивации лигнина происходит высвобождение входящих в его состав органических кислот, о чем свидетельствует снижение уровня pH относительной исходной водной вытяжки. Установившийся уровень pH после 144 ч контактирования для исходного и механоактивированного лигнина составляет 3.70 и 3.59 соответственно.

Для снижения уровня рН для лигнина было проведено исследование добавления в процессе обработки в планетарной мельнице кальцинированной соды с целью механохимоактивации (МХА) с различным расходом и последующей оценкой водной вытяжки. Результаты влияния МХА на уровень рН водной вытяжки лигнина приведены в таблице 2.

Анализ результатов, приведенных в таблице 2, показывает, что при увеличении расхода кальцинированной соды в процессе механохимоактивации происходит нейтрализация кислот, входящих в состав лигнина. Получено, что добавление кальцинированной соды в количестве 500 г/т позволяет повысить уровень рН водной вытяжки лигнина после МХА с 3.70 до 7.03.

В работе [14] показана возможность оценки теплотворной способности топливных брикетов и степени воздействия на сырье путем расчета энергии активации до и после обработки. Для уточнения влияния механохимоактивации лигнина на изменение значения энергии активации было проведено исследование с применением термического анализа. Исследования проведены при трех скоростях нагрева – 5, 10 и 20 °С/мин, результаты исследования приведены на рисунке 3.

Анализ результатов, представленных на рисунке 3, показывает, что для образцов лигнина характерно полного сгорания при температуре порядка 500 °С. Потеря массы для образцов в диапазоне температур 40–220 °С связана с потерей внутренней и гигроскопической влаги и составляет менее 5%. Для расчета энергии активации выбран участок активной потери массы при температуре выше 220 °С, позволяющей количественно оценить деструкцию образцов и рассчитать энергию активации. Для расчета энергии активации были выбраны степени превращения от 0.10 до 0.90 с шагом 0.08. На основании анализа полученных данных рассчитаны значения энергии активации для образцов технического гидролизного лигнина после механохимоактивации по методу Фридмана и методу ОФУ (табл. 3).

Анализ результатов, приведенных в таблице 3, показывает, что по двум методам рассчитанная энергия активации имеет высокую сходимость и расхождение не превышает 5%. Максимальное значение энергии активации соответствует степени превращения 0.26. Среднее значение активации при этом по методу Фридмана и методу ОФУ составляет 186.01 кДж/моль и 191.25 кДж/моль соответственно. На рисунке 4 показан лигнин до и после механохимоактивации.

В работе [14] приведены результаты исследования кинетики механоактивации в планетарной мельнице путем оценки прироста удельной поверхности частиц, что позволило установить необходимое время для активации, равное 5 мин. Размер удельной поверхности частиц в процессах брикетирования является важным показателем, так как он определяет тонкослоевое распределение и структурируемость компонентов с учетом доли адсорбционных контактов [14]. После 5 мин активации в планетарной мельнице отмечен максимальный прирост удельной поверхности частиц. Механохимоактивация березовых опилок была проведена путем обработки в содовой среде при температуре 200 °С в течение 20 мин с последующей обработкой в планетарной мельнице. Результаты термогравиметрических исследований опилок после механохимоактивации, полученные при трех скоростях нагрева, приведены на рисунке 5.

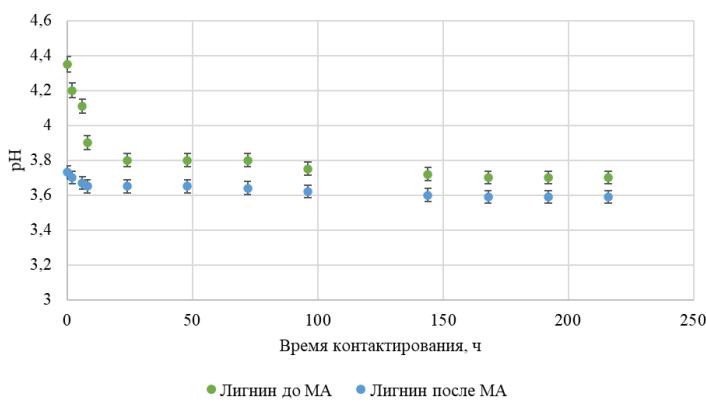


Рис. 2. Результаты исследования водной вытяжки лигнина до и после механоактивации

Таблица 2. Результаты исследования влияния МХА при различном расходе соды на рН водной вытяжки

Расход кальцинированной соды, г/т	0	50	100	250	500	1000
Уровень рН	3.70	4.02	4.44	5.66	7.03	8.12

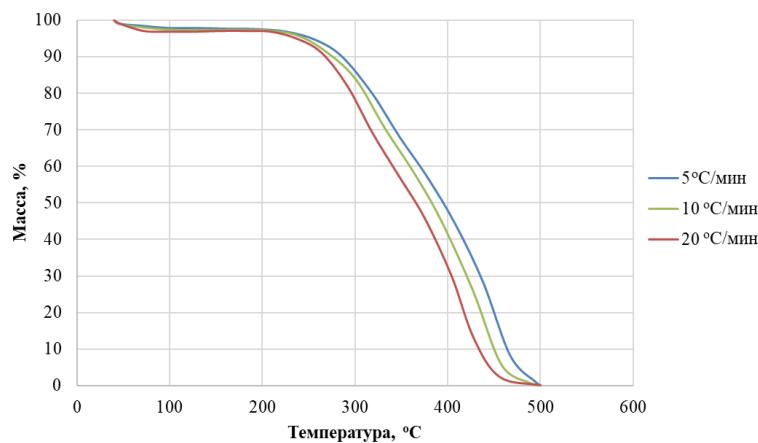


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа образцов лигнина после механохимоактивации при трех скоростях нагрева

Таблица 3. Результаты расчета энергии активации для механохимоактивированных березовых опилок и лигнина, рассчитанные по двум методам

Степень превращения, x	Березовые опилки		Технические гидролизный лигнин	
	Энергия активации E_a , к Дж/моль		Энергия активации E_a , к Дж/моль	
	По методу ОФУ	По методу Фридмана	По методу ОФУ	По методу Фридмана
0.10	129.87	125.56	184.29	179.87
0.18	338.53	334.06	208.69	204.09
0.26	459.40	454.79	347.46	342.69
0.34	503.78	499.06	309.74	304.83
0.42	256.82	252.11	310.44	305.38
0.50	186.81	182.05	128.80	123.58
0.58	227.29	222.50	124.81	119.46
0.66	319.07	314.17	120.42	114.96
0.74	393.20	388.22	125.82	120.23
0.82	241.75	236.44	123.85	118.18
0.90	391.43	385.67	119.38	113.59

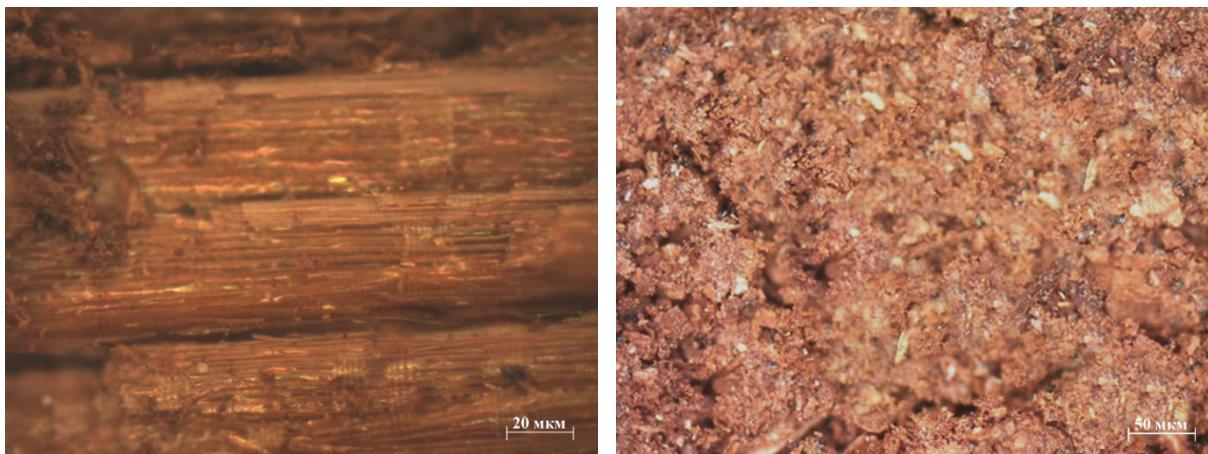


Рис. 4. Лигнин до (слева) и после (справа) механохимоактивации

Интерпретация результатов, приведенных на рисунке 5, показывает, что для березовых опилок также, как и для лигнина после МХА, характерно полное сгорание при температуре 510 °C. Для березовых опилок характерны три диапазона потери массы: 40–230 °C, в котором наблюдается потеря внутренней и гигроскопической влаги; 230–360 °C – зона самой высокой скоростью деструкции с наибольшей потерей массы; 360–510 °C – зона остаточной деструкции до полной потери массы. Для расчета энергии активации были выбраны степени превращения от 0.10 до 0.90 с шагом 0.08. На основании анализа полученных данных рассчитаны значения энергии активации для образцов березовых опилок после механохимоактивации по методу Фридмана и методу ОФУ (табл. 3).

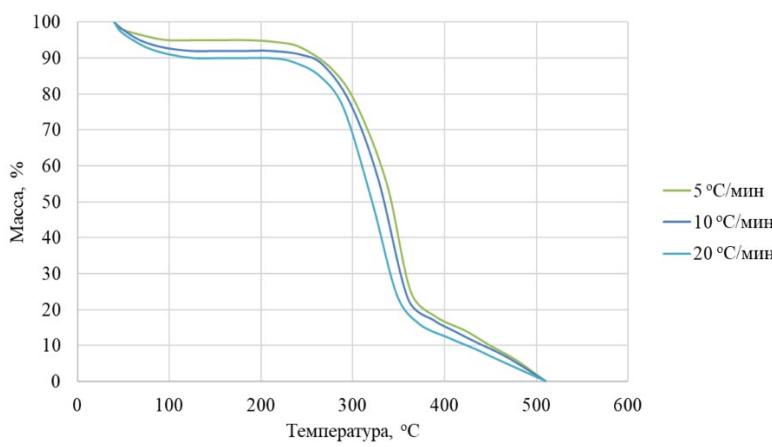


Рис. 5. Результаты термогравиметрического анализа образцов березовых опилок после механохимоактивации при трех скоростях нагрева

Результаты расчета энергии активации для березовых опилок после МХА, полученные по методу Фридмана и методу ОФУ, представлены в таблице 3.

Анализ результатов, приведенных в таблице 3, показывает, что по двум методам рассчитанная энергия активации имеет высокую сходимость и расхождение не превышает 5%. Максимальное значение энергии активации соответствует степени превращения 0.34. Среднее значение активации при этом по методу Фридмана и методу ОФУ составляет 313.45 кДж/моль и 308.60 кДж/моль соответственно.

В работе [14] показана взаимосвязь между значениями энергии активации и теплотворной способностью полученных топливных брикетов, что позволяет обосновать возможность применения механохимоактивации лигнина и березы, заключающаяся в синергетическом эффекте применения механической активации посредством измельчения в планетарной мельнице и химической активации за счет нейтрализации органических кислот, входящих в состав лигнина, что приводит к снижению уровня pH лигнина и повышению значения энергии активации, что позволит получить высококачественные брикеты с высокой теплотворной способностью.

Заключение

В результате проведенных исследований обоснована возможность применения механохимоактивации лигнина и березы, заключающаяся в синергетическом эффекте применения механической активации посредством измельчения в планетарной мельнице и химической активации с добавлением кальцинированной соды, что позволит получить высококачественные брикеты с высокой теплотворной способностью.

Исследование водной вытяжки до и после активации в планетарной мельнице позволило установить, что при механоактивации лигнина происходит высвобождение входящих в его состав органических кислот, о чем свидетельствует снижение уровня pH относительной исходной водной вытяжки и составляет 3.59. Для снижения уровня pH для лигнина было проведено исследование добавления в процессе обработки в планетарной мельнице кальцинированной соды с целью механохимоактивации с различным расходом и последующей оценкой водной вытяжки, что позволило обосновать необходимость добавления кальцинированной соды с расходом 500 г/т для нейтрализации кислот и повышения уровня pH водной вытяжки до 7.03. Исследование образцов после механохимоактивации позволило определить, что потеря массы для образцов в диапазоне температур 40–220 °C связана с потерей внутренней и гигроскопической влаги и составляет менее 5%. Для расчета энергии активации выбран участок активной потери массы при температуре выше 220 °C, позволяющей количественно оценить деструкцию образцов и рассчитать энергию активации, получено среднее значение энергии активации – 188.63 кДж/моль. Установлено, что применение термической обработки березовых опилок с добавлением кальцинированной соды и последующей активацией в высокоскоростной мельнице приводит к повышению значения энергии активации образцов, что подтверждается методами термического анализа при анализе данных, полученных в трех скоростях нагрева. Среднее значение энергии активации для березовых опилок – 311.03 кДж/моль.

Таким образом, механохимоактивация компонентов топливных брикетов на примере березовых опилок и лигнина с применением обоснованных параметров приводит к синергетическому эффекту в процессе взаимодействия компонентов, объединенных в систему за счет согласованной направленности каждого

компонента под воздействием внешних и внутренних факторов. Результирующий эффект такого когерентно-коллективного действия получается иным, нежели простая сумма эффектов действий каждого компонента в отдельности, что позволяет использовать метод механохимоактивации для получения высококачественных топливных брикетов.

Дополнительная информация

В электронном приложении к статье (*DOI: http://www.doi.org/10.14258/jcprm.20250115158s*) приведен дополнительный экспериментальный материал, раскрывающий основные положения, изложенные в статье.

Благодарности

Авторы выражают благодарность научному руководителю доктору технических наук, профессору, заведующей кафедрой обогащения полезных ископаемых Санкт-Петербургского горного университета Александровой Татьяне Николаевне.

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии *Creative Commons Attribution 4.0* (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию *Creative Commons* и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Крипак П.А., Щербин С.А. Лигнин-отход при производстве целлюлозы и ценное химическое сырье // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. 2014. Т. 1, №1. С. 145–148.
2. Кожевников А.Ю., Шестаков С.Л., Сыпалова Ю.А. Вопросы структурной организации лигнина и перспективы его переработки // Химия растительного сырья. 2023. №2. С. 5–26. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230211737>.
3. Kurov V.S., Midukov N.P. Evaluation of the formation quality of multilayer fiber com-pose material according to cross-sectional cut microstructure // Fibre Chemistry. 2021. Vol. 53, no. 2. Pp. 115–119. <https://doi.org/10.1007/s10692-021-10250-w>.
4. Литвиненко В.С., Петров Е.И., Василевская Д.В., Яковенко А.В., Наумов И.А., Ратников М.А. Оценка роли государства в управлении минеральными ресурсами // Записки Горного института. 2023. Т. 259. С. 95–111. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.100>.
5. Порфириев Б.Н. Повышение эффективности обращения с отходами производства и потребления // Проблемы прогнозирования. 2020. №1 (178). С. 123–125.
6. Аким Э.Л. и др. Инновационные технологии биорефайнинга лиственницы и осины как важные шаги на пути к углеродной нейтральности российского ЛПК // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов. Архангельск, 2023. С. 296–301.
7. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М., 1972. 216 с.
8. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987. 230 с.
9. Петрова Т.А., Рудзиш Э. Виды мелиорантов для рекультивации техногенно нарушенных территорий горной промышленности // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2021. №4. С. 100–112. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2021_4_0_100.
10. Пашкевич М.А., Петрова Т.А., Рудзиш Э. Оценка потенциальной возможности использования лигнин-шламов для лесохозяйственной рекультивации нарушенных земель // Записки Горного института. 2019. Т. 235. С. 106–112. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.1.106>.
11. Boschetti W.T.N. et al. Potential of kraft lignin as an additive in briquette production // Nordic Pulp & Paper Research Journal. 2019. Vol. 34, no. 1. Pp. 147–152. <https://doi.org/10.1515/npprj-2018-0002>.
12. Кусков В.Б., Ильин Е.С. Изучение процесса окускования различных видов сырья экструзионным методом // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2022. №6-1. С. 279–289. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2022_61_0_279.
13. Boschetti W.T.N. et al. Kraft lignin as an additive in pine and eucalyptus particle com-position for briquette production // Revista árvore. 2019. Vol. 43. e430201. <https://doi.org/10.1590/1806-90882019000200001>.
14. Александров А.В., Афанасова А.В., Руденко А.П. Исследование механоактивации технического гидролизного лигнина как компонента топливного брикета // Химия растительного сырья. 2020. №1. С. 355–363. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020016678>.

15. Евстигнеев Э.И. Проблемы валоризации лигнина (обзор) // Химия растительного сырья. 2022. №1. С. 11–33. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2022019211>.
16. Литвинова Т.Е., Сучков Д.В. Получение легкого золобетона как перспективное направление утилизации технологических продуктов (на примере отходов водоотведения) // Записки Горного института. 2023. Т. 264. С. 906–918.
17. Тумиалан П.Э., Мартинес Н.Т., Хиностроза К.Б., Руэдас Д.А. Очистка кислотных шахтных сточных вод нейтрализацией с использованием адсорбента // Записки Горного института. 2024. Т. 267. С. 381–387.
18. Карабаева М.И. и др. Адсорбционная очистка воды адсорбентами на основе растительного сырья // Химия растительного сырья. 2023. №3. С. 47–62. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230312428>.
19. Александрова Т.Н., Nikolaeva H.B., Artamonov I.S. Оптимизация композиционного состава топливных брикетов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2022. №6-2. С. 149–160. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2022_62_0_149.
20. Александрова Т.Н., Прохорова Е.О. Модификация свойств породообразующих минералов при флотации // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2023. №12. С. 123–138. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2023_12_0_123.
21. Дубовиков О.А., Белоглазов И.И., Алексеев А.А. Особенности применения пылеугольного топлива в комбинированных процессах химического обогащения // Обогащение руд. 2022. №6. С. 32–38. <https://doi.org/10.17580/or.2022.06.06>.
22. Соловьев Т.М., Буренина О.Н., Заровняев Б.Н., Николаева Л.А. Влияние температуры на адгезионную способность компонентов древесины и бурого угля при брикетировании // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2021. №11. С. 109–122. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2021_11_0_109.
23. Mullen C.A., Boateng A.A. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources // Fuel Processing Technology. 2010. Vol. 91, no. 11. Pp. 1446–1458. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.022>.
24. Гоготов А.Ф., Рыбальченко Н.А., Бабкин В.А. Достижения и проблемы переработки лигнина в ароматические альдегиды (обзор) // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9, №2. С. 161–167.
25. Guo Yu., Yu K., Wang Z., Xu H. Effects of activation condition on preparation of porous carbon from rice husk // Carbon. 2000. Vol. 41. Pp. 1645–1648. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00084-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00084-8).
26. Babel K., Jurewicz K. KOH activated lignin based nanostructured carbon exhibiting high hydrogen electrosorption // Carbon. 2008. Vol. 46. Pp. 1948–1956. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.08.005>.
27. Максимов А.Л., Ишков А.Г., Пименов А.А., Романов К.В., Михайлов А.М., Колош-кин Е.А. Физико-химические аспекты и углеродный след получения водорода из воды и углеводородов // Записки Горного института. 2024. Т. 265. С. 87–94.
28. Lubwama M., Yiga V.A., Lubwama H.N. Effects and interactions of the agricultural waste residues and binder type on physical properties and calorific values of carbonized briquettes // Biomass Conversion and Biorefinery. 2022. Vol. 12, no. 11. Pp. 4979–4999. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01001-8>.
29. Awulu J.O., Omale P.A., Ameh J.A. Comparative analysis of calorific values of selected agricultural wastes // Nigerian Journal of Technology. 2018. Vol. 37, no. 4. Pp. 1141–1146. <https://doi.org/10.4314/njt.v37i4.38>.
30. Achebe C.H., Umeji A.C., Chukwuneke J.L. Energy evaluation of various compositions of biomass waste briquettes // Advances in Research. 2018. Vol. 13, no. 6. Pp. 1–11. <https://doi.org/10.9734/AIR/2018/39270>.
31. Yiga V.A., Lubwama M. Thermogravimetric analysis of agricultural residue carbonized briquettes for domestic and industrial applications // MRS Advances. 2020. Vol. 5, no. 20. Pp. 1039–1048. <https://doi.org/10.1557/adv.2019.485>.
32. Liu J. et al. Study of combustion characteristics and kinetics of agriculture briquette us-ing thermogravimetric analysis // ACS omega. 2021. Vol. 6, no. 24. Pp. 15827–15833. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01249>.
33. Balraj A. et al. Potential use of biomass and coal-fine waste for making briquette for sustainable energy and environment // Environmental Science and Pollution Research. 2021. Vol. 28. Pp. 63516–63522. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10312-2>.
34. Kumar T.T.A., Ramesh S.K.T. Thermal decomposition kinetics of Prosopis juliflora char-coal briquette using thermogravimetric analysis // Environmental Science and Pollution Re-search. 2023. Vol. 30, no. 6. Pp. 16626–16641. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23399-6>.
35. Yan J. et al. Study on the pyrolysis kinetics of low-medium rank coals with distributed activation energy model // Fuel. 2020. Vol. 261. 116359. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116359>.
36. Koga N. Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. Vol. 113. Pp. 1527–1541. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2882-5>.
37. Элдиг А.Б., Бричкин В.Н., Поваров В.Г., Куртгенков Р.В. Активирующий эффект углерода при спекании известняково-каолиновой шихты // Цветные металлы. 2020. №7. С. 18–25. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.07.02>.
38. Friedman H.L. New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data // Journal of Polymer Science: Polymer Letters. 1969. Vol. 7, no. 1. Pp. 41–46. <https://doi.org/10.1002/pol.1969.110070109>.

Поступила в редакцию 6 мая 2024 г.

После переработки 25 сентября 2024 г.

Принята к публикации 30 сентября 2024 г.

Afanasova A.V.^{1}, Artamonov I.S.², Shlykov N.A.²* SUBSTANTIATION OF THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF MECHANOCHEMICAL ACTIVATION FOR MODIFICATION OF FUEL BRIQUETTES COMPONENTS

¹ Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Vasilievsky Island, 21 line, 2, St. Petersburg, 199106, Russia, afanasova_av@pers.spmi.ru

² St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, HSE, Ivan Chernykh st., 4, St. Petersburg, 198095, Russia

The paper presents the results of substantiation of the possibility of using mechanochemical activation of hydrolytic lignin, including mechanical processing in a high-speed mill with the addition of soda ash, for its further use as a component of fuel briquettes in combination with birch sawdust. The water extract of lignin without treatment and after activation in the mill was evaluated to substantiate the necessity of using soda ash to neutralise its acidic component so that the pH level of the water extract of lignin without treatment is 3.70. It was obtained that the addition of soda ash in the amount of 500 g/t allows increasing the pH level of aqueous extract of lignin after treatment from 3.70 to 7.03. It was found that the application of thermal treatment of birch sawdust with the addition of soda ash and subsequent activation in a high-speed mill leads to an increase in the value of activation energy of samples, which is confirmed by thermal analysis methods when analysing data obtained at three heating rates. The average value of activation energy for lignin after mechanochemical activation is 188.63 kJ/mol, for birch sawdust 311.03 kJ/mol. The possibility of application of mechanochemical activation for hydrolytic lignin and birch sawdust has been substantiated, consisting in the synergistic effect of mechanical activation by grinding in a planetary mill and chemical activation, which will allow to obtain high-quality briquettes with high calorific value.

Keywords: technical hydrolysis lignin, birch sawdust, fuel briquettes, mechanochemical activation, activation energy, thermal analysis.

For citing: Afanasova A.V., Artamonov I.S., Shlykov N.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2025, no. 1, pp. 341–350. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20250115158>.

References

1. Kripak P.A., Shcherbin S.A. *Sbornik nauchnykh trudov Angarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2014, vol. 1, no. 1, pp. 145–148. (in Russ.).
2. Kozhevnikov A.Yu., Shestakov S.L., Sypalova Yu.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2023, no. 2, pp. 5–26. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230211737>. (in Russ.).
3. Kurov V.S., Midukov N.P. *Fibre Chemistry*, 2021, vol. 53, no. 2, pp. 115–119. <https://doi.org/10.1007/s10692-021-10250-w>.
4. Litvinenko V.S., Petrov Ye.I., Vasilevskaya D.V., Yakovenko A.V., Naumov I.A., Ratnikov M.A. *Zapiski Gornogo instituta*, 2023, vol. 259, pp. 95–111. <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.100>. (in Russ.).
5. Porfir'yev B.N. *Problemy prognozirovaniya*, 2020, no. 1 (178), pp. 123–125. (in Russ.).
6. Akim E.L. i dr. *Problemy mehaniki tselyulozno-bumazhnykh materialov*. [Problems of mechanics of pulp and paper materials]. Arkhangel'sk, 2023, pp. 296–301. (in Russ.).
7. Chudakov M.I. *Promyshlennoye ispol'zovaniye lignina*. [Industrial use of lignin]. Moscow, 1972, 216 p. (in Russ.).
8. Zakis G.F. *Funktional'nyy analiz ligninov i ikh proizvodnykh*. [Functional analysis of lignins and their derivatives]. Riga, 1987, 230 p. (in Russ.).
9. Petrova T.A., Rudzish E. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*, 2021, no. 4, pp. 100–112. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2021_4_0_100. (in Russ.).
10. Pashkevich M.A., Petrova T.A., Rudzish E. *Zapiski Gornogo instituta*, 2019, vol. 235, pp. 106–112. <https://doi.org/10.31897/PMI.2019.1.106>. (in Russ.).
11. Boschetti W.T.N. et al. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2019, vol. 34, no. 1, pp. 147–152. <https://doi.org/10.1515/npprj-2018-0002>.
12. Kuskov V.B., Il'in Ye.S. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*, 2022, no. 6-1, pp. 279–289. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2022_61_0_279. (in Russ.).
13. Boschetti W.T.N. et al. *Revista árvore*, 2019, vol. 43, e430201. <https://doi.org/10.1590/1806-90882019000200001>.
14. Aleksandrov A.V., Afanasova A.V., Rudenko A.P. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 1, pp. 355–363. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020016678>. (in Russ.).
15. Yevstigneyev E.I. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2022, no. 1, pp. 11–33. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2022019211>. (in Russ.).
16. Litvinova T.Ye., Suchkov D.V. *Zapiski Gornogo instituta*, 2023, vol. 264, pp. 906–918. (in Russ.).
17. Tumialan P.E., Martines N.T., Khinostroza K.B., Ruedas D.A. *Zapiski Gornogo instituta*, 2024, vol. 267, pp. 381–387. (in Russ.).
18. Karabayeva M.I. etc. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2023, no. 3, pp. 47–62. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20230312428>. (in Russ.).
19. Aleksandrova T.N., Nikolayeva N.V., Artamonov I.S. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*, 2022, no. 6-2, pp. 149–160. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2022_62_0_149. (in Russ.).
20. Aleksandrova T.N., Prokhorova E.O. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*, 2023, no. 12, pp. 123–138. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2023_12_0_123. (in Russ.).

* Corresponding author.

21. Dubovikov O.A., Beloglazov I.I., Alekseyev A.A. *Obogashcheniye rud*, 2022, no. 6, pp. 32–38. [\(in Russ.\).](https://doi.org/10.17580/or.2022.06.06)
22. Solov'yev T.M., Burenina O.N., Zarovnyayev B.N., Nikolayeva L.A. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*, 2021, no. 11, pp. 109–122. [\(in Russ.\).](https://doi.org/10.25018/0236_1493_2021_11_0_109)
23. Mullen C.A., Boateng A.A. *Fuel Processing Technology*, 2010, vol. 91, no. 11, pp. 1446–1458. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.022>.
24. Gogotov A.F., Rybal'chenko N.A., Babkin V.A. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2001, vol. 9, no. 2, pp. 161–167. (in Russ.).
25. Guo Yu., Yu K., Wang Z., Xu H. *Carbon*, 2000, vol. 41, pp. 1645–1648. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00084-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00084-8).
26. Babel K., Jurewicz K. *Carbon*, 2008, vol. 46, pp. 1948–1956. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.08.005>.
27. Maksimov A.L., Ishkov A.G., Pimenov A.A., Romanov K.V., Mikhaylov A.M., Koloshkin Ye.A. *Zapiski Gornogo instituta*, 2024, vol. 265, pp. 87–94. (in Russ.).
28. Lubwama M., Yiga V.A., Lubwama H.N. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, vol. 12, no. 11, pp. 4979–4999. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01001-8>.
29. Awulu J.O., Omale P.A., Ameh J.A. *Nigerian Journal of Technology*, 2018, vol. 37, no. 4, pp. 1141–1146. <https://doi.org/10.4314/njt.v37i4.38>.
30. Achebe C.H., Umeji A.C., Chukwuneke J.L. *Advances in Research*, 2018, vol. 13, no. 6, pp. 1–11. <https://doi.org/10.9734/AIR/2018/39270>.
31. Yiga V.A., Lubwama M. *MRS Advances*, 2020, vol. 5, no. 20, pp. 1039–1048. <https://doi.org/10.1557/adv.2019.485>.
32. Liu J. et al. *ACS omega*, 2021, vol. 6, no. 24, pp. 15827–15833. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01249>.
33. Balraj A. et al. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, vol. 28, pp. 63516–63522. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10312-2>.
34. Kumar T.T.A., Ramesh S.K.T. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, vol. 30, no. 6, pp. 16626–16641. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23399-6>.
35. Yan J. et al. *Fuel*, 2020, vol. 261, 116359. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116359>.
36. Koga N. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, vol. 113, pp. 1527–1541. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2882-5>.
37. Eldib A.B., Brichkin V.N., Povarov V.G., Kurtenkov R.V. *Tsvetnyye metally*, 2020, no. 7, pp. 18–25. [\(in Russ.\).](https://doi.org/10.17580/tsm.2020.07.02)
38. Friedman H.L. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters*, 1969, vol. 7, no. 1, pp. 41–46. <https://doi.org/10.1002/pol.1969.110070109>.

Received May 6, 2024

Revised September 25, 2024

Accepted September 30, 2024

Сведения об авторах

Афанасова Анастасия Валерьевна – кандидат технических наук, доцент кафедры обогащения полезных ископаемых, Afanasova_AV@pers.spmi.ru
 Артамонов Иван Сергеевич – аспирант, peet.777@mail.ru
 Шлыков Никита Александрович – аспирант, nshlykovn@gmail.com

Information about authors

Afanasova Anastasia Valerievna – candidate of technical sciences, associate professor of the mineral processing department, Afanasova_AV@pers.spmi.ru
 Artamonov Ivan Sergeevich – postgraduate student, peet.777@mail.ru
 Shlykov Nikita Aleksandrovich – postgraduate student, nshlykovn@gmail.com