

Способ переработки лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажной промышленности с получением сорбентов для очистки сточных вод

© 2018. Я. И. Вайсман, д. мед. н., профессор,
И. С. Глушанкова, д. т. н., профессор,
Е. С. Ширинкина, к. т. н., доцент, С. Ф. Давлетова, магистрант,
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Россия, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29,
e-mail: irina_chem@mail.ru, tatarkus@yandex.ru

Наиболее экологически опасным объектом на целлюлозно-бумажных предприятиях является производство целлюлозы, которое сопровождается образованием жидких отходов – отработанных щелоков, содержащих лигносульфонаты, утилизация которых является сложной технологической проблемой. Несмотря на возможность применения жидких лигносульфонатов в качестве поверхностно-активных веществ, реагентов для приготовления буровых растворов, связующего в производстве древесно-стружечных, древесноволокнистых плит, масштабы их использования ограничены, что связано с непостоянством состава и структуры отходов. Лигносульфонаты практически не подвергаются биологической деструкции, и размещение их на полигонах захоронения приводит к длительным негативным воздействиям на объекты окружающей среды, сжигание отходов сопровождается эмиссиями токсичных веществ и требует значительных затрат на технологии очистки отходящих газов.

Одним из направлений переработки лигносульфонатов является их термическая деструкция с получением углеродных сорбентов, что позволяет не только утилизировать отходы, но и получить дешёвые сорбционные материалы для очистки сточных вод и газовых выбросов.

В работе представлены результаты исследования процессов термохимического пиролиза лигносульфонатов, образующихся при получении целлюлозы из щепы берёзы, с получением углеродных сорбентов, установлены основные факторы, влияющие на выход сорбента, его физико-химические и сорбционные свойства: температура пиролиза, длительность обработки, соотношение лигносульфонат : гидроксид калия.

Установлено, что полученные образцы сорбентов обладают высокой удельной поверхностью (720–1080 м²/г) и сорбционной активностью, по техническим характеристикам, параметрам пористой структуры не уступают активному углю марки АГ-3, широко используемому для очистки сточных вод. Особенностью углеродных сорбентов из лигносульфонатов является повышенная анионообменная способность. Обоснована возможность использования сорбентов для очистки сточных вод, содержащих бихромат - ионы. Статическая сорбционная ёмкость по Cr(VI) составила 49,0 мг/г.

Ключевые слова: лигносульфонаты, углеродные сорбенты, пористая структура, сорбционная активность, ионообменная ёмкость, ионы хрома Cr(VI).

Method for processing lignin-containing wastes from the paper industry to produce sorbents for wastewater treatment

© 2018. Y. I. Vaysman, I. S. Glushankova ORCID: 0000-0003-3376-8000,
E. S. Shirinkina ORCID: 0000-0002-0244-4110, S. F. Davletova,
Perm National Research Polytechnic University,
29 Komsomolskiy Prospect, Perm, Perm Region, Russia, 614990,
e-mail: irina_chem@mail.ru, tatarkus@yandex.ru

Pulp and paper mill requires large amount of resources and energy. Technological processes of pulp and paper mill are associated with high water consumption (10–20 m³ per ton of final product) and high consumption of wood raw materials and electricity (1080–1100 kg of raw materials and 300–350 kWh of electricity per ton of final product).

The most environmentally hazardous objects in pulp and paper mills are cellulose production, which is followed by the formation of liquid waste – waste liquors containing lignosulfonates, the treatment of lignosulfonates is a complicated technological problem. Lignosulfonates are practically not subjected to biological degradation and the extraction of liquor together with industrial wastewater into biological treatment facilities leads to a significant reduction in the efficiency of water purification and increase contamination of hydrosphere objects. Despite the possibility of using liquid lignosulfonates as surfactants, reagents for the preparation of drilling muds, a binder in the production of wood chip-

boards, fiberboards, the scale of their use is limited due to the volatility of the composition and structure of the waste. The disposal of waste at landfill sites leads to long negative impacts on environmental objects, incineration of waste will be followed by emissions of toxic substances and it would be necessary to use expensive waste gas purification technologies.

One of the directions of lignosulfonates treatment is their thermal destruction with the production of carbon sorbents, which allows not only treating waste, but also obtaining cheap sorption materials for wastewater and gas emissions treatment.

The paper presents the results of thermochemical pyrolysis process researches of lignosulfonates formed during the production of cellulose from birch chips, the results of obtaining carbon sorbents, determining the main factors affecting the yield of the sorbent, its physicochemical and sorption properties: the pyrolysis temperature, the processing time, the ratio of lignosulfonate: hydroxide potassium. Determination of the sorbents porous structure parameters and the specific surface was carried out on the basis of an analysis of nitrogen adsorption isotherms at a temperature of 77 K (-196 °C) obtained from the Quantum Hydrocarbon Analyzer NOVA 1200e and calculated using the method BET (Brunauer, Emmett and Teller) of the polymolecular adsorption theory and the Dubinin-Radushkevich equation of micropores volume theory filling.

The obtained samples of sorbents has a high specific surface (720–1080 m²/g) and high sorption activity and according to technical characteristics, the parameters of the porous structure are equal to active carbon of AG-3 grade widely used for wastewater treatment.

A feature of carbon sorbents from lignosulfonates is an increased anion exchange capacity. The possibility of using sorbents for wastewater treatment containing bichromate ions is researched. The static sorption capacity for Cr(VI) was 49.0 mg/g. The developed method allows not only to treat waste, but also to obtain efficient sorbents for ecological purpose.

Keywords: lignosulfonates, carbon sorbents, porous structure, sorption activity, ion-exchange capacity, chromium ions.

Предприятия целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) являются ресурсо- и энергоёмкими производственными объектами. Технологические процессы связаны с высоким водопотреблением (10–20 м³ на 1 тонну готовой продукции), расходом древесного сырья и электроэнергии (1080–1100 кг сырья и 300–350 кВт электроэнергии на 1 тонну продукции).

Наиболее экологически опасным объектом на целлюлозно-бумажных предприятиях является производство целлюлозы, сопровождающееся образованием жидких отходов – отработанных варочных щелоков. В результате обработки щепы древесины варочным раствором, содержащим соли сернистой или серной кислот, происходит отделение целлюлозы от лигнина, который в виде лигносульфонатов переходит в отработанные щелока. Лигносульфонаты (ЛС) представляют собой высокомолекулярные соединения (2000–10000 г/моль) сложного химического состава. Макромолекулы лигносульфонатов состоят из фенилпропановых звеньев, соединённых между собой в трёхмерную структуру [1]. Лигнин и лигносульфонаты практически не подвергаются биологической деструкции и отведение щелока совместно с производственными сточными водами на биологические очистные сооружения приводит к нарушению их работы, значительному снижению эффективности очистки сточных вод, загрязнению объектов гидросферы.

На большинстве предприятий ЦБП щелока подвергают упариванию с получением жид-

ких технических лигносульфонатов (ЖЛС) или сушке с получением порошкообразных лигносульфонатов (ПЛС). Лигносульфонаты обладают свойствами поверхностно-активных веществ и известно их применение в качестве связующего материала для формовочных и стержневых смесей в литейном производстве; пенообразователей при кислотном травлении металлов; реагентов для приготовления буровых растворов; связующего компонента в производстве древесно-стружечных, древесноволокнистых плит и фанеры [2–7].

Следует отметить, что масштабы использования лигносульфонатов ограничены, что связано с непостоянством их состава и структуры. Объём образующихся ЛС часто превышает спрос, и их размещение в окружающей среде на полигонах промышленных отходов приводит к длительным негативным воздействиям на объекты окружающей среды. Наблюдающееся в последнее время увеличение объёма производства бумаги и картона в России сопровождается и ростом объёмов ЛС, поэтому расширение областей их использования, разработка новых эффективных технологий переработки ЛС является актуальной задачей.

Анализ научно-технической информации показал, что одним из направлений переработки и утилизации лигнина и лигносульфонатов является их термическая деструкция с получением углеродных сорбентов – активных углей (АУ).

АУ представляют собой разновидность микрокристаллического углерода, содержат до 2/3 аморфного углерода и графитовые

кристаллиты, состоящие из плоскостей, образованных конденсированными ароматическими кольцами, но типичная для графита ориентация отдельных плоскостей нарушена, часть слоёв беспорядочно сдвинута относительно друг друга. Неоднородная масса, состоящая из кристаллитов графита и аморфного углерода, обуславливает необычную пористую структуру АУ, представляющую совокупность микро- (размер 0,6–1,7 нм), мезо- (1,7–50 нм) и макропор (более 50 нм). АУ содержит и гетероатомы, например, кислород, азот, а также поверхностные кислородсодержащие функциональные группы (карбоксильные, фенольные и др.) [8]. При пиролизе и карбонизации углеводородсодержащего сырья, обладающего ароматической структурой, формируется углеродный графитовый каркас, последующая активация паром или химическими реагентами (фосфорная кислота, хлорид цинка, гидроксид калия или натрия, карбонат натрия и др.) позволяет сформировать микропористую структуру сорбента.

Благодаря уникальной пористой структуре и физико-химическим свойствам, АУ находят широкое применение в технологических процессах защиты окружающей среды от промышленных загрязнений. Без использования углеродных сорбентов часто невозможно обеспечить очистку сточных вод от токсичных органических примесей до нормативных требований к сбору очищенной воды в природные водоёмы.

Основным источником сырья для получения АУ являются каменные и бурые угли – невозобновляемые ресурсы и наиболее экономически целесообразно использование для этих целей многотоннажных углеродсодержащих отходов: лигнина и лигносульфонатов, полимерных отходов и др. [9–20].

Наиболее исследованы способы получения и применения АУ из гидролизного лигнина – отхода гидролизной промышленности [10–18]. Процесс изготовления сорбента состоит из стадии пиролиза высушенного лигнина при температуре 450–500 °С и активации полученного карбонизата паром при 800–900 °С или в присутствии реагентов (химическая активация).

В настоящее время для получения высококачественных микропористых АУ используются методы химической активации. Известны способы изготовления АУ термообработкой лигнина, модифицированного H_3PO_4 , при температурах карбонизации (300–600 °С) [12]. Удельная поверхность полу-

ченных образцов составляла 650–700 м²/г, объём микро- и мезопор в зависимости от условий получения изменялся в пределах от 0,06 и 0,45 см³/г. Установлена способность сорбентов к извлечению из водных растворов красителей, ионов тяжёлых металлов, фенолов. В работах [13–17] показана возможность получения АУ на основе гидролизного лигнина методом карбонизации и последующей активации карбонатом калия [14], гидроксидом калия [15, 16] и гидроксидом натрия [17].

Исследован способ получения АУ путём карбонизации щёлочка, образующегося при сульфатной варке целлюлозы из щепы хвойных пород, при 600 °С в присутствии КОН или NaOH и последующей парогазовой активации при температуре 900 °С [18–20].

Цель настоящей работы – разработка способа утилизации термохимической переработки жидких лигниносulфонатов, образующихся при сульфитной варке щепы берёзы, с получением недорогих и эффективных углеродных сорбентов для очистки сточных вод.

Идея разрабатываемого способа получения углеродного сорбента из жидких ЛС заключается в термохимическом пиролизе сырья в присутствии гидроксида калия. При температурах 600–800 °С в присутствии гидроксида калия и паров воды протекают процессы карбонизации ЛС и их активации. В присутствии гидроксида калия происходит расщепление связей С-С, гетероциклов ЛС, содержащих связи С-О, и формирование углеродного каркаса. При температурах выше 500 °С возможно протекание окислительно-восстановительных реакций гидроксида калия с образующимся углеродом с образованием калия, который интеркалируется в каркас углеродного скелета, что облегчает процесс разделения слоёв в формирующихся кристаллитах графита и образование микропор [20].

Объекты и методы исследования

В работе в качестве прекурсора для получения углеродных сорбентов (УС) были использованы упаренные отработанные щелока, образующиеся при получении целлюлозы из щепы берёзы, характеристика которых представлена в таблице 1.

Получение углеродных сорбентов в присутствии гидроксида калия осуществляли следующим образом: образцы упаренных щёлочков (ЖЛС) смешивали в определённом соотношении с порошкообразным гидроксидом калия и подвергали гранулированию

Таблица 1 / Table 1

Свойства исследуемого образца упаренного отработанного щёлоча
Properties of the tested sample of evaporated spent lye

Внешний вид, цвет / Appearance, color	Вязкая жидкость карамельного цвета Viscous liquid of caramel color
Влажность, % / Humidity, %	45±5
Массовая доля сухих веществ, % Mass fraction of dry substances, %	50,3±2,5
Массовая доля золы к массе сухих веществ, % Mass fraction of ash to the mass of solids, %	20,1±1,0
Концентрация ионов водорода раствора лигносульфонатов, pH / The concentration of hydrogen ions of a solution of lignosulfonates, pH	6,10±0,06
Массовая доля редуцирующих веществ к массе сухих веществ, % / Mass fraction of reducing substances to the mass of solids, %	5,6±0,5
Плотность, кг/м ³ (температура 20 °С) Density, kg/m ³ (temperature 20 °С)	1277±26

методом экструзии в шнековом грануляторе, затем подсушенные до влажности 25–30% гранулы пиролизовали в лабораторной печи муфельного типа (скорость нагрева 10 °С/мин) при температуре 600 и 800 °С в течение 60 мин. Полученные образцы сорбентов промывались до нейтральной рН промывной воды и высушивались при температуре 105 °С до постоянной массы. Исследовалось влияние температуры и дозы реагента на сорбционные свойства полученных образцов углеродных сорбентов.

Анализ пористой структуры полученных образцов углеродных сорбентов, характеристическую энергию адсорбции и размер пор ширины щели щелевидных микропор проводился по стандартным методикам, принятым в адсорбционной технике. Параметры пористой структуры АУ и удельную поверхность образцов определяли на основе анализа изотерм адсорбции азота при температуре 77 К (-196 °С), полученным на анализаторе сорбции газов NOVA 1200e фирмы Quantachrome, и рассчитывали по уравнению БЭТ (Брунауэр, Эммет и Теллер) теории полимолекулярной адсорбции и уравнению Дубинина-Радушкевича теории объёмного заполнения микропор.

Технические и сорбционные характеристики получаемых углеродных адсорбентов определяли по следующим параметрам: адсорбционная активность по иоду (ГОСТ 6217-74 «Уголь активный древесный дробленый»); адсорбционная активность по красителю метиленовому голубому (ГОСТ 4453-74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный»); насыпная плотность; массовая доля золы; механическая прочность на истирание.

Адсорбционная активность по иоду характеризует способность сорбента к извлечению низкомолекулярных и ароматических органических соединений (бензол, толуол, фенол и др.), а адсорбционная активность по метиленовому голубому – к извлечению красителей, ассоциированных органических соединений, например, растворённых и эмульгированных нефтепродуктов.

Для характеристики ионообменных свойств образцов углеродных сорбентов из лигносульфонатов (УСЛ) определяли ионообменную ёмкость образцов по кислоте и щёлочи. Для этого навески образцов УСЛ обрабатывали 0,1 н растворами щёлочи (NaOH) и кислоты (HCl) в течение 24 часов. Для сравнения свойств получаемых сорбентов с известными промышленными марками АУ исследован образец гранулированного АУ марки АГ-3, который получают из каменного угля методом его карбонизации со связующим и активации карбонизата паром при температуре 800 °С.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования влияния температуры пиролиза гранул и соотношения ЛС: КОН на сорбционные свойства полученных образцов углеродных сорбентов представлены в таблице 2.

При термической деструкции гранул ЖЛС при температуре 600–800 °С происходит карбонизация образцов и их активация гидроксидом калия и водяным паром, образующимся при испарении влаги в реакторе, и формируется микропористая структура УС. Установ-

лено, что проведение процесса пиролиза при температуре 800 °С в присутствии гидроксида калия позволяет получить сорбционноактивный углеродный материал.

На основании полученных результатов определены условия проведения процесса: температура обработки 800 °С, соотношение ЖЛС: КОН = 10:1. При этом степень обгара

составляет 65%, активность по иоду 1080 мг/г, по метиленовому голубому – 225 мг/г.

Для образцов УСЛ-4 и УСЛ-6 были определены параметры пористой структуры, катионо- и анионообменная ёмкости, а также технические характеристики – зольность и механическая прочность на истирание (табл. 3).

Таблица 2 / Table 2

Влияние температуры процесса и дозы КОН в прекурсор на сорбционную активность образцов углеродных сорбентов / Effect of process temperature and КОН dose in precursor on sorption activity of carbon sorbents

Образец углеродных сорбентов Sample Carbonsor-bent	Соотношение ЖЛС: КОН LLS:KOH ratio	Сорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г Sorption activity by methylene blue, mg/g	Сорбционная активность по иоду, мг/г Sorption activity by iodine, mg/g	рН водной вытяжки pH of aqueous extract	Степень обгара, % Degree of burn, %
T = 600 °C					
УСЛ-1 / CSL-1	10:1	32,5±1,0	508±15	10,9±0,1	69±4
УСЛ-2/ CSL-2	20:1	12,50±0,37	381±12	11,2±0,1	76±4
УСЛ-3/ CSL-3	10:5	70,0±2,1	508±15	11,4±0,1	68±4
T = 800 °C					
УСЛ-4/ CSL-4	10:1	255±8	1079±30	10,8±0,1	71±4
УСЛ-5/ CSL-5	20:1	120,0±3,6	630±18	11,1±0,1	60±3
УСЛ-6/ CSL-6	0	80,0±2,4	720±21	10,2±0,1	79±4

Примечание: УСЛ – углеродный сорбент из лигносульфонатов.

Note: CSL – carbon sorbent lignosulfonate.

Таблица 3 / Table 3

Параметры пористой структуры и технические характеристики образцов углеродных сорбентов из лигносульфонатов / Parameters of porous structure and technical characteristics of samples of carbon sorbents from lignosulfonates

Показатель / Index	УСЛ-4 USL-4	УСЛ-6 USL-4	АГ-3 AG-3
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г Unit surface area according to BET, m ² /g	671,8	138,2	672
Удельная поверхность микропор, м ² /г Unit surface of micropores, m ² /g	775,5	189,1	584,0
Предельный объём адсорбционного пространства, см ³ /г Limit volume of adsorption space, cm ³ /g	0,33	0,19	0,32
Суммарный объём пор по влагеёмкости, см ³ /г Total volume of pores by moisture capacity, cm ³ /g	0,86	1,1	0,75
Объём микропор, см ³ /г / Volume of micropores, cm ³ /g	0,28	0,12	0,27
Объём мезопор, см ³ /г / Volume of mesopores, cm ³ /g	0,05	0,07	0,04
Размер микропор, (полуширина щелевидной поры), нм Size of micropores, (half-width of the slit-shaped pore), nm	0,81	0,916	0,70
Размер мезопор, нм / Size of mesopores, nm	18,03	18,27	17,2
Энергия адсорбции, кДж/моль / Energy of adsorption, kJ/mol	16,08	14,19	16,8
Сорбционная ёмкость по кислоте, мг-экв./г Sorption capacity by acid, mg-equiv./g	3,7±0,4	1,7±0,2	0,40±0,04
Сорбционная ёмкость по щёлочи, мг-экв./г Sorption capacity in alkali, mg-equiv./g	0,30±0,03	0,40±0,04	0,68±0,07
Зольность, % / Ash content, %	16,0±1,6	11,7±1,2	14,2±0,2
Водорастворимая зола, % / Water solubleash, %	6,0±0,6	2,5±0,3	4,2±0,4
Механическая прочность, % / Mechanical strength, %	70±7	82±8	80±8

Как видно из представленных данных, проведение термохимического пиролиза жидких лигносульфонатов позволило в одну стадию получить углеродные сорбенты по своим показателям сопоставимыми с промышленной маркой АУ – АГ-3, получаемой по традиционной схеме карбонизацией гранул с последующей активацией.

Установлено, что УСЛ в отличие от АУ марки АГ-3 обладают высокой анионообменной способностью. Исследована возможность использования полученных образцов УСЛ-4 и УСЛ-6 для извлечения из водных растворов дихромат-ионов, определена статическая ёмкость образцов по **Cr(VI) из раствора, содержащего 65 мг/л дихромат-ионов в пересчёте на Cr(VI). Статическая ёмкость по Cr(VI) составила 49,2 мг/г (2,9 мг-экв./г) для образца УСЛ-4 и 32,4 мг/г (1,9 мг-экв./г) для образца УСЛ-6.**

Заключение

Проведённые исследования позволили разработать способ утилизации упаренных отработанных щёлоков (жидких лигносульфонатов), образующихся при получении целлюлозы сульфитной варкой щепы берёзы, с получением углеродного сорбента по техническим характеристикам, не уступающим промышленным образцам АУ, предназначенным для очистки сточных вод.

Особенностью углеродных сорбентов из лигносульфонатов является их высокая анионообменная способность, что позволяет использовать их не только для очистки воды от органических соединений, но и в качестве ионообменного материала для извлечения высокотоксичных неорганических ионов, например, хрома(VI). Разработанный способ переработки упаренных щёлоков позволяет не только утилизировать отходы, но и получить эффективные сорбенты, которые могут быть использованы для решения экологических проблем.

Литература

1. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Ёлкин В.В. Реакционная способность лигнина. М.: Наука, 1976. 368 с.
2. Осиневская И.И., Кухаренко Ю.А., Ковжина А.Л., Полторацкий Г.М. Лигносульфонаты – добавки в композиции лакокрасочных материалов. СПб.: Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2010. 39 с.
3. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кузнецов Б.Н. Методы утилизации технических лигнинов // Журнал

Сибирского федерального университета. Химия. 2010. Т. 3 (4). С. 340–354.

4. Manimaran A., Finola E., Collier J., Tuohy M. Lignin: untapped biopolymers in biomass conversion technologies // Biomass Conv. Bioref. 2013. No. 3. P. 255–269.

5. Дейнеко И.П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы, перспективы // Химия растительного сырья. 2012. № 1. С. 5–20.

6. Сергеева В.Н. Возможности использования отходов химической переработки древесины – лигносульфонатов и гидролизного лигнина // Перспективы использования древесины в качестве органического сырья. Рига, 1982. С. 105–125.

7. Sharma R.K., Wooten J.B., Baliga V.L., Lin X., Chan W.G., Hajaligol M.R. Characterisation of chars from pyrolysis of lignin // Fuel. 2004. No. 83. P. 1469–1482.

8. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.

9. Глушанкова И.С., Сурков А.А., Асеева Д.В. Термохимическая утилизация отходов потребления поликарбоната с получением сорбционных материалов с заданными свойствами // Теоретическая и прикладная экология. 2013. № 1. С. 67–71.

10. Еремина А.О., Головина В.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Углеродные адсорбенты из гидролизного лигнина для очистки сточных вод от органических примесей // Журнал Сибирского федерального университета, Химия. 2011. Т. 4 (1). С. 100–107.

11. Mussatto S.I., Fernandes M., Rocha G.J., Orfão J.J., Teixeira J.A., Roberto I.C. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin // Bioresource Technology. 2010. V. 101. P. 2450–2457.

12. Maldhure A.V., Ekhe J. Preparation and characterizations of microwave assisted activated carbons from industrial waste lignin for Cu(II) sorption // Chem. Eng. J. 2011. No. 168. P. 1103–1111.

13. Kriaa A., Hamdi N., Srasra E. Removal of Cu(II) from water pollutant with Tunisian activated lignin prepared by phosphoric acid activation // Desalination. 2010. V. 250 (1). P. 179–187.

14. Sun Y., Wei J., Wang Y., Yang G., Zhang J. Production of activated carbon by K₂CO₃ activation treatment of cornstalk lignin and its performance in removing phenol and subsequent bioregeneration // Environ Technol. 2010. V. 31 (1). P. 53–61.

15. Белецкая М.Г., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Саврасова Ю.А. Методы термохимической активации в синтезе активных углей из технических лигнинов // Известия вузов. Лесной журнал. 2011. № 6. С. 125–132.

16. Белецкая М.Г., Богданович Н.И. Формирование адсорбционных свойств нанопористых материалов методом термохимической активации // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 77–82.

17. Carrott P.J.M., Carrott M.M.L.R. Comparison of the Dubinin–Radushkevich and quenched solid density functional theory approaches for the characterisation of narrow microporosity inactivated carbons obtained by chemical activation with KOH or NaOH of Kraft and hydrolytic lignins // *Carbon*. 2010. No. 48. P. 4162–4169.

18. Fu K., Yue Q., Gao B. Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 228 (15). P. 1074–1082.

19. Zhao X., Cao J., Sato K., Takarada T. High surface area activated carbon prepared from black liquor in the presence of high alkaline metal content // *J. Chem. Eng. Japan*. 2010. No. 43. P. 1029–1034

20. Torné-Fernández V., Mateo-Sanz J., Montané D., Fierro V. Statistical optimization of the synthesis of highly microporous carbons by chemical activation of Kraft lignin with NaOH // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. No. 54. P. 2216–2221.

References

1. Shorygina N.N., Reznikov V.M., Elkin V.V. Reactivity of lignin. Moskva: Nauka, 1976. 368 p. (in Russian).

2. Osinovskaya I.I., Kukhareno Yu.A., Kovzhina A.L., Poltoratskiy G.M., Lignosulfonates – additives in the composition of paintwork materials. Sankt-Peterburg: Sankt-Peterburgskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskii universitet rastitelnykh polimerov. 2010. 39 p. (in Russian).

3. Simonova V.V., Shendrik T.G., Kuznetsov B.N. Methods of utilization of technical lignins. // *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta. Khimiya*. 2010. V. 3 (4). P. 340–354 (in Russian).

4. Manimaran A., Finola E., Collier J., Tuohy M. Lignin: untapped biopolymers in biomass conversion technologies // *Biomass Conv. Bioref.* 2013. No. 3. P. 255–269.

5. Deyneko I.P. Utilization of lignins: achievements, problems, prospects // *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2012. No. 1. P. 5–20 (in Russian).

6. Sergeeva V.N. Possibilities of using wood waste chemicals – lignosulfonates and hydrolytic lignin // *Perspektivy ispolzovaniya drevesiny v kachestve organicheskogo syr'ya*. Riga. 1982. P. 105–125 (in Russian).

7. Sharma R.K., Wooten J.B., Baliga V.L., Lin X., Chan W.G., Hajaligol M.R. Characterisation of chars from pyrolysis of lignin // *Fuel*. 2004. No. 83. P. 1469–1482.

8. Kinle Kh., Bader E. Active carbons and their industrial application. Leningrad: Khimiya, 1984. 216 p. (in Russian).

9. Glushankova I.S., Surkov A.A., Aseeva D.V. Thermochemical utilization of polycarbonate consumption wastes with the production of sorption materials with

specified properties // *Theoretical and Applied Ecology*. 2013. No. 1. P. 67–71 (in Russian).

10. Eremina A.O., Golovina V.V., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Carbon adsorbents from hydrolytic lignin for wastewater treatment from organic impurities // *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta, Khimiya*. 2011. V. 4 (1). P. 100–107 (in Russian).

11. Mussatto S.I., Fernandes M., Rocha G.J., Orfão J.J., Teixeira J.A., Roberto I.C. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin // *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. P. 2450–2457.

12. Maldhure A.V., Ekhe J. Preparation and characterizations of microwave assisted activated carbons from industrial waste lignin for Cu(II) sorption // *Chem. Eng. J.* 2011. No. 168. P. 1103–1111.

13. Kriaa A., Hamdi N., Srasra E. Removal of Cu(II) from water pollutant with Tunisian activated lignin prepared by phosphoric acid activation // *Desalination*. 2010. V. 250 (1). P. 179–187.

14. Sun Y., Wei J., Wang Y., Yang G., Zhang J. Production of activated carbon by K₂CO₃ activation treatment of cornstalk lignin and its performance in removing phenol and subsequent bioregeneration // *Environ. Technol.* 2010. V. 31 (1). P. 53–61.

15. Beletskaya M.G., Bogdanovich N.I., Kuznetsova L.N., Savrasova Yu.A. Methods of thermochemical activation in the synthesis of active carbon from technical lignins // *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal*. 2011. No. 6. P. 125–132 (in Russian).

16. Beletskaya M.G., Bogdanovich N.I. Formation of adsorption properties of nanoporous materials by thermochemical activation // *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2013. No. 3. P. 77–82 (in Russian).

17. Carrott P.J.M., Carrott M.M.L.R. Comparison of the Dubinin–Radushkevich and quenched solid density functional theory approaches for the characterisation of narrow microporosity inactivated carbons obtained by chemical activation with KOH or NaOH of Kraft and hydrolytic lignins // *Carbon*. 2010. No. 48. P. 4162–4169.

18. Fu K., Yue Q., Gao B. Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 228 (15). P. 1074–1082.

19. Zhao X., Cao J., Sato K., Takarada T. High surface area activated carbon prepared from black liquor in the presence of high alkaline metal content // *J. Chem. Eng. Japan*. 2010. No. 43. P. 1029–1034.

20. Torné-Fernández V., Mateo-Sanz J., Montané D., Fierro V. Statistical optimization of the synthesis of highly microporous carbons by chemical activation of Kraft lignin with NaOH // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. No. 54. P. 2216–2221.