

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

ORIGINAL PAPERS

УДК 543.257.2+661.183.2

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ГИДРОЛИЗНЫЙ ЛИГНИН – НЕФТЕПРОДУКТ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

И. В. РЕЗНИКОВ¹⁾, Т. А. САВИЦКАЯ¹⁾, Д. Д. ГРИНШПАН²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Реологическим методом изучены особенности структуры дисперсий гидрофобизированного гидролизного лигнина в товарной нефти, дизельном топливе и индустриальном масле. Установлено, что при содержании гидролизного лигнина более 20 мас. % формируются коагуляционно-тиксотропные структуры с псевдопластическим характером течения. Рассчитанные в рамках теории эластичного флоука параметры структурообразования позволили охарактеризовать дисперсии в дизельном топливе как наименее структурированные. В соответствии с теорией диффузионно-лимитированной агрегации рассчитана компьютерная модель агрегата частиц гидролизного лигнина в дизельном топливе и с помощью предложенной методики компьютерного анализа цифровых фотографий установлена его внутренняя структура. Использовано машинное обучение для прогнозирования

Образец цитирования:

Резников ИВ, Савицкая ТА, Гриншпан ДД. Структурообразование в бинарных системах гидролизный лигнин – нефтепродукт и термохимические превращения композитов на их основе. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2020;1:3–18.

<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-3-18>

For citation:

Reznikov IV, Savitskaya TA, Grinshpan DD. Structure formation in binary systems hydrolysis lignin – oil product and thermochemical transformations of composites on their basis. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2020;1:3–18. Russian.

<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-3-18>

Авторы:

Иван Вадимович Резников – аспирант кафедры физической химии химического факультета. Научный руководитель – Т. А. Савицкая.

Татьяна Александровна Савицкая – кандидат химических наук; профессор кафедры физической химии, заместитель декана по научной работе химического факультета.

Дмитрий Давидович Гриншпан – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Authors:

Ivan V. Reznikov, postgraduate student at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

ivanreznikov@gmail.com

Tatyana A. Savitskaya, PhD (chemistry); professor at the department of physical chemistry and deputy dean for research, faculty of chemistry.

savitskayata@bsu.by

Dmitry D. Grinshpan, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.

grinshpan@bsu.by



оптимальных условий получения из гидролизного лигнина мезопористых активированных углей. Экспериментально полученные по рассчитанной методике угли характеризуются суммарным объемом пор ($0,95 \pm 0,05$) $\text{cm}^3/\text{г}$ и площадью поверхности по БЭТ (1700 ± 85) $\text{м}^2/\text{г}$, что соответствует прогнозным параметрам.

Ключевые слова: гидролизный лигнин; нефтепродукты; структура; машинное обучение; активированный уголь; реология.

STRUCTURE FORMATION IN BINARY SYSTEMS HYDROLYSIS LIGNIN – OIL PRODUCT AND THERMOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF COMPOSITES ON THEIR BASIS

I. V. REZNIKOV^a, T. A. SAVITSKAYA^a, D. D. GRINSHPAN^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: T. A. Savitskaya (savitskayata@bsu.by)

Rheological properties of hydrophobized hydrolysis lignin dispersions in tank oil, diesel fuel, and industrial oil were under study. It was found that at the hydrolysis lignin content of more than 20 wt. %, a coagulation-thixotropic structure with a pseudoplastic flow pattern is formed. The parameters of structure formation calculated within the theory of elastic flocks made it possible to characterize dispersions in diesel fuel as least structured. In accordance with the theory of diffusion-limited aggregation, a computer model of the aggregate of hydrolytic lignin particles in diesel fuel was calculated and its internal structure was established using the proposed method of computer analysis of digital photographs. Machine learning was used to predict the optimal conditions for the production of mesoporous activated carbons from hydrolysis lignin. Experimentally obtained carbons are characterized by total pore volume of (0.95 ± 0.05) cm^3/g and BET surface area of (1700 ± 85) m^2/g , that corresponds to the predicted parameters.

Keywords: hydrolysis lignin; oil products; structure; machine learning; activated carbon; rheology.

Введение

Гидролизный лигнин (ГЛ) – побочный продукт одноименных производств. Только в Беларуси его скопилось по различным данным от $3 \cdot 10^6$ до $5 \cdot 10^6$ т [1]. Сегодня единственным вариантом промышленного использования ГЛ является сжигание, что экономически неоправданно, поскольку из влажного лигнина, находящегося в отвалах, необходимо предварительно удалить воду. Предложения по применению ГЛ в качестве добавки в буровые растворы, полимерного наполнителя не нашли широкого промышленного применения в производстве пластмасс и керамики, нитролигнина, удобрений, сырья для пиролиза и получения жидкого топлива и др. [2]. Разработанная в Научно-исследовательском институте физико-химических проблем БГУ технология гидрофобизации ГЛ позволяет использовать его в качестве сорбента нефти и нефтепродуктов, который в течение нескольких секунд превращает эти жидкости в твердые высококалорийные композиционные топлива. Эта область требует знания физико-химических свойств дисперсий ГЛ в нефтепродуктах и условий их превращения в твердую гидрофобную массу. К настоящему моменту по данной технологии на Бобруйском заводе биотехнологий произведено более $3 \cdot 10^3$ т сорбента, предназначенного для ликвидации аварийных разливов нефти и утилизации отработанных нефтепродуктов.

До сих пор остается нереализованным в промышленном масштабе процесс получения из ГЛ активированного угля (АУ). Многочисленные предложения по его изготовлению не только из ГЛ, но и из другого лигнинсодержащего растительного сырья [3] также не нашли практического применения из-за реальных трудностей воспроизведения технологии в случае изменения источника лигнинсодержащего сырья и химических реагентов, используемых для его активации.

Цель работы – установить механизм структурообразования в нефтелигниновых дисперсиях с помощью реологических исследований и создания компьютерных моделей, оценить возможности использования искусственного интеллекта, в частности методов машинного обучения, для оптимизации процесса термохимического превращения ГЛ в АУ.

Реагенты и методики исследования

В качестве исходного использовали ГЛ из отвалов ОАО «Бобруйский завод биотехнологий» (Беларусь). Подготовка образцов ГЛ для исследования включала отсеивание механических примесей (песка и целлолигнина) с помощью сита с диаметром ячейки 1 мм, отмывку и нейтрализацию до значения pH 6,5–7,5, сушку при 105 °C в течение 4 ч и дополнительное фракционирование на сите с диаметром ячейки 0,8 мм. Содержание влаги в образцах высушенного ГЛ составляло $(5,5 \pm 0,5)\%$, насыпная плотность – (250 ± 10) кг/м³, зольность – $(3,0 \pm 0,5)\%$. Подготовленный таким образом ГЛ рассматривали как гидрофобизированный.

В качестве дисперсионной среды использовали товарную нефть (ТН) Речицкого нефтяного месторождения и промышленные нефтепродукты: дизельное топливо (ДТ) и индустриальное масло (ИМ), характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики нефти и нефтепродуктов

Table 1

Characteristics of oil and oil products

Среда	Плотность, г/см ³	Поверхностное натяжение, $\sigma \cdot 10^3$, Н/м	Вязкость, мПа · с
Нефть товарная, ГОСТ Р 51858-2002	0,81	28,6	134,9
Дизельное топливо (ДТ-Л-К5), ГОСТ 305-82	0,80	30,8	5,9
Индустриальное масло (И-50А), ГОСТ 20799-88	0,83	27,8	230,1

Дисперсии ГЛ готовили непосредственно перед проведением измерений путем перемешивания компонентов лопастной мешалкой *IKA Werke* (Германия) в течение 10 мин со скоростью 500 об/мин.

Реологические измерения осуществляли на ротационном реометре Brookfield R/S (*Brookfield*, США) в диапазоне скоростей сдвига 50–1200 с⁻¹, которые с помощью специальной программы можно увеличивать ступенчато. После достижения максимального заданного значения скорости сдвига вращение измерительного цилиндра ступенчато уменьшали до начального. Для расчета реологических параметров была выбрана модель эластичного флоука, использующая обобщенное уравнение Кэссона [4; 5]:

$$\frac{1}{2} = \frac{\frac{1}{2}}{\frac{C}{\tau_c} + \eta_C^2 \dot{\gamma}^{\frac{1}{2}}} + \eta_C^2 \dot{\gamma}^{\frac{1}{2}},$$

$$1 + \frac{\chi}{\frac{1}{\dot{\gamma}^2}}$$

где τ – напряжение сдвига; τ_c – критическое напряжение сдвига по Кэссону, имеющее смысл предельного напряжения сдвига и характеризующее структуированность системы; χ – параметр, эквивалентный размеру флоков при низких значениях скоростей сдвига; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига; η_C – вязкость по Кэссону, определяемая как

$$\eta_C^{\frac{1}{2}} = \eta_0^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{1 - k_1 \Phi} \right)^{A_1},$$

здесь η_0 – вязкость среды; k_1, A_1 – гидродинамические коэффициенты, описывающие поведение частиц при различных напряжениях сдвига; Φ – объемная доля дисперсной фазы.

Силу взаимодействия частиц во флоке рассчитывали как [6]:

$$\bar{F}_A = 36 \eta_0^{\frac{1}{2}} \left(\frac{A_2^2}{2A_2 + 1} \right),$$

где $\eta_0^{\frac{1}{2}}$ – коэффициент, являющийся характеристикой прочности структуры системы:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{0c} \left(\left(\frac{1}{1 - k_2 \Phi} \right)^{A_2} - 1 \right);$$

k_2 , A_2 – гидродинамические коэффициенты, описывающие поведение агрегатов при различных скоростях сдвига.

Используя значение \bar{F}_A , находили количество частиц во флоке

$$N = \frac{\bar{F}_A}{\eta_0 \dot{\gamma} \chi^2 w r^2},$$

где w – содержание ГЛ; r – размер флоака.

В выбранной модели в качестве флоака рассматривали агрегат частиц ГЛ с инклюдированной жидкостью. Для изучения строения такого агрегата была разработана методика компьютерного анализа цветных микрофотографий, которые получали с помощью цифровой камеры Canon Power Shot A540 (Япония) и оптического микроскопа Amplival (Carl Zeiss, Германия) при общем увеличении 25,2 раза ($\times 4$ – увеличение камеры, $\times 6,3$ – увеличение микроскопа). В работе использовали цветовые модели RGB, CIE, XYZ, YIQ, в которых данные имеют числовой вид. Например, в модели RGB каждый цвет представляет собой смесь красного (*red*), зеленого (*green*) и синего (*blue*).

Путем термохимического превращения композитов ГЛ – нефтепродукт получали АУ. Образцы нагревали в тигельной печи проточного типа в интервале температур 500–1000 °C со скоростью 12–90 °C/мин в токе азота.

Термический анализ воздушно-сухих образцов проводили методом дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) на синхронном термоанализаторе STA 449 C (Netzsch, Германия) со скоростью нагрева 10 °C/мин в атмосфере азота в интервале температур 300–900 °C.

Удельную поверхность, средний размер пор и удельный объем пор образцов АУ измеряли на абсорбтометре ASAP 2010N (*Micrometrics*, США) по данным низкотемпературной адсорбции азота.

Для оптимизации методики получения АУ из ГЛ применялись методы машинного обучения (МО). Последнее представляет собой форму искусственного интеллекта, позволяющую обучаться на основе данных, а не рассчитывать параметры процесса алгоритмическим путем. Основной принцип заключается в том, что машина (компьютер) получает данные и обучается на них. В качестве методов МО в работе использовали деревья решений, случайный лес, градиентный бустинг, метод k -ближайших соседей, логистическую регрессию и искусственные нейронные сети (ИНС) [7; 8]. Для оценки влияния данных на корреляционное поле выборки применяли расстояние Кука [9].

Результаты и их обсуждение

Как показали результаты реологического исследования, при содержании ГЛ в дисперсиях менее 20 % вязкость всех исследованных бинарных систем ГЛ – нефтепродукт практически не зависит от напряжения сдвига, т. е. имеет место ньютоновский характер течения (рис. 1, кривые 1, 2). Переход к неニュтоновскому течению наступает при содержании ГЛ 20 % и более, когда система начинает проявлять псевдопластические свойства: вязкость уменьшается с ростом скорости сдвига. Ранее нами было показано, что в таких дисперсиях наряду с отдельными частицами ГЛ присутствуют их агрегаты с инклюдированной в них жидкостью. С точки зрения теории фазовой реологии указанные нефтенаполненные агрегаты следует рассматривать как частицы новой фазы [10].

Как видно из рис. 1, для концентрированных систем на зависимостях напряжения сдвига и вязкости от скорости сдвига (см. рис. 1, кривые 4–6) появляются петли гистерезиса (несовпадение реологических кривых, снятых в режиме «увеличение – уменьшение скорости сдвига»), что свидетельствует о формировании коагуляционно-тиксотропной структуры за счет реализации контактов между отдельными агрегатами через прослойки жидкостей. Псевдопластичный характер течения при этом сохраняется.

Гистерезисные явления – это следствие тиксотропного восстановления структуры дисперсии, когда после механического разрушения коагуляционные контакты между агрегатами восстанавливаются только частично [11]. С повышением содержания ГЛ степень тиксотропности растет, о чем свидетельствует увеличение площади гистерезисной петли. Как видно из рис. 2, на котором представлены кривые течения высоконаполненных систем, содержащих от 40 до 44 мас. % ГЛ, наибольшее различие площади петель при повышении содержания ГЛ имеет место для системы ГЛ – ДТ.

Рассчитанное отношение площадей петель S_{40}/S_{44} (S_{40} – площадь при 40-процентном содержании ГЛ, S_{44} – при 44-процентном) составляет 0,07; 0,47 и 0,98 для ДТ, ТН и ИМ соответственно. В то же время величина S_{40} для системы ГЛ – ДТ оказалась наименьшей, что указывает на возможное продолжение структурообразования в данной системе и при более высоких концентрациях, тогда как для дисперсий в ТН и ИМ процесс формирования структуры при 40 % содержании ГЛ уже практически завершен (см. рис. 2).

Стадии процесса структурообразования удалось четко проследить на зависимостях вязкости от содержания ГЛ. На них для всех исследованных бинарных систем есть три участка (рис. 3). Точки перегиба w_1 и w_2 ломаной линии были определены графически, а граничная точка w_s , соответствующая потере системой текучести, – экспериментально. Значения концентрационных пределов структурообразования представлены в табл. 2.

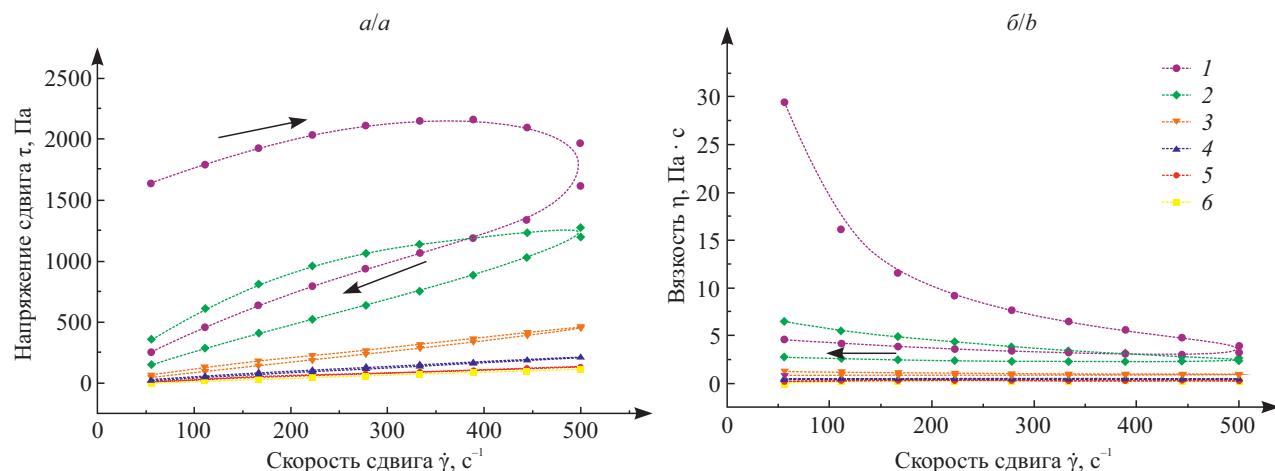


Рис. 1. Кривые течения (a) и реограммы вязкости (б) для дисперсий ГЛ в ИМ. Содержание ГЛ, %:
1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 35; 6 – 45

Fig. 1. Flow curves (a) and viscosity rheograms (b) for hydrolysis lignin dispersions in the IO. Hydrolysis lignin content, %:
1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 35; 6 – 45

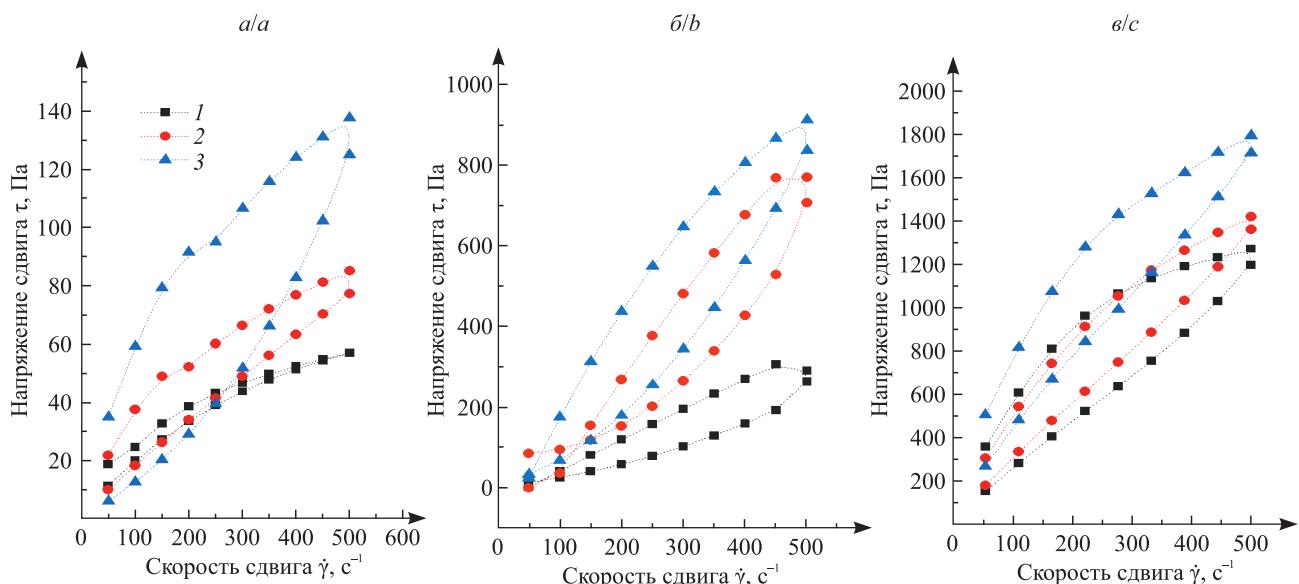


Рис. 2. Тиксотропия дисперсий ГЛ в ДТ(а), ТН (б) и ИМ (с).
Содержание ГЛ, %: 1 – 40; 2 – 42; 3 – 44

Fig. 2. Thixotropy of hydrolysis lignin dispersions in diesel fuel (a), tank oil (b), and industrial oil (c).
Hydrolysis lignin content, %: 1 – 40; 2 – 42; 3 – 44

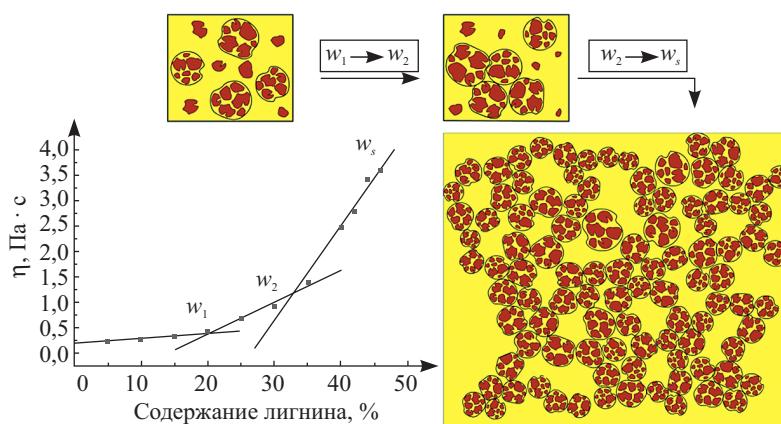


Рис. 3. Зависимость вязкости дисперсий ГЛ в ИМ от содержания ГЛ и схематичное изображение процесса структурообразования

Fig. 3. The dependence of the viscosity of the dispersions of the hydrolysis lignin in industrial oil from the content of hydrolysis lignin and schematic representation of the structure formation process

Таблица 2

Рассчитанные параметры микрореологической модели эластичного флокуля в высоконаполненных системах и экспериментально определенные концентрационные пределы структурных переходов (w_1 , w_2 , w_s соответствуют рис. 3)

Table 2

The calculated parameters of the micro-rheological model of an elastic flock in highly filled systems and experimentally determined concentration limits of structural transitions (w_1 , w_2 , w_s correspond to fig. 3)

Среда	Параметры							
	рассчитанные					экспериментальные, %		
	k_1	A_1	$\frac{1}{2} \sigma_c$	\bar{F}_A	N	w_1	w_2	w_s
ДТ	2,95	1,03	0,23	$4,46 \pm 0,22$	13	$30,0 \pm 2,0$	$41,0 \pm 1,0$	$45,0 \pm 0,5$
Нефть	2,73	0,38	0,99	$109,5 \pm 5,4$	44	$13,5 \pm 1,5$	$25,0 \pm 2,5$	$44,0 \pm 0,5$
ИМ	2,36	0,67	7,65	$312,6 \pm 15,7$	40	$20,5 \pm 1,5$	$33,0 \pm 2,5$	$44,5 \pm 0,5$

Можно предположить, что на участке $w_1 - w_2$ происходит формирование агрегатов частиц ГЛ, участок $w_2 - w_s$ соответствует увеличению их количества с последующим формированием контактов между ними с образованием пространственной сетки. При таком составе целостность системы обусловлена, наиболее вероятно, действием капиллярной стягивающей силы. Последняя зависит от количества жидкости в пространстве между частицами и складывается из двух составляющих: капиллярного давления и поверхностного натяжения. Стягивающая сила возникает, когда между частицами мениск смачивающей жидкости принимает вогнутую форму [12]. При росте или снижении количества жидкости стягивающая сила уменьшается или исчезает вовсе. Так, например, при содержании ГЛ менее 40 % образуется вязкая, но текучая суспензия, а при 60–70 % – легко рассыпающийся порошок.

Согласно данным табл. 2, параметры k_1 и A_1 , рассчитанные в рамках микрореологической модели эластичного флокуля [13] и описывающие гидродинамическое взаимодействие отдельных частиц в процессе сдвигового течения, имеют наибольшее значение для системы ГЛ – ДТ. При этом параметр \bar{F}_A , характеризующий силу, препятствующую разрушению флокуля и нормированную на единицу площади его сечения, минимален, что соответствует наименьшему числу частиц во флокуле N и, следовательно,

большему числу флокулов при данной концентрации ГЛ. Стоит отметить, что параметр $\frac{1}{2} \sigma_c$, характеризующий прочность структуры, при этом также наименьший. Полученные данные указывают на большую степень сродства компонентов ДТ по отношению к ГЛ по сравнению с ТН и ИМ, поскольку в этой системе размер агрегатов частиц ГЛ с инклюдированным в них нефтепродуктом меньше, по-видимому, из-за более слабого взаимодействия между частицами во флокуле, и можно предположить, что интенсивность межфазных взаимодействий на границе ГЛ – нефтепродукт в данном случае больше.

Ранее экспериментально было установлено, что нефть и нефтепродукты, поглощенные ГЛ, столь прочнодерживаются в его структуре, что не могут быть от него отделены в виде жидкой фазы даже при приложении значительного по величине давления (до 10 МПа) [10]. Этот интересный факт также потребовал выяснения строения агрегатов частиц ГЛ с инклюидированными в них нефтепродуктами.

Для визуализации строения на примере одного агрегата частиц ГЛ с инклюидированным в нем ДТ была построена его компьютерная модель в соответствии с теорией диффузионно-лимитированной агрегации [14], согласно которой указанные агрегаты в ДТ могут иметь форму компактных сфер. Расчет емкостной размерности фрактала – номинальной плотности агрегатов, определяемой как отношение логарифма количества частиц в агрегате к логарифму радиуса агрегата при различных значениях коэффициента слипания, – показал, что для агрегатов частиц ГЛ в ДТ значение коэффициента слипания составляет $0,01 \pm 0,002$, а емкостная размерность – $2,00 \pm 0,01$. Исходя из этих данных, было сделано предположение, что агрегаты могут образовываться по принципу создания поверхностных фракталов путем «прилипания» частиц к поверхности агрегата [15; 16]. Образующийся таким образом агрегат должен иметь плотное ядро и слегка размытые внешние слои, что и следует из реальной микрофотографии (рис. 4, а).

Для исследования строения агрегатов частиц, формирующихся в дисперсиях ГЛ в нефтепродуктах, нами разработана методика компьютерного анализа цифровых микрофотографий, представляющих собой последовательность цифровых данных, где каждый пиксель в стандартном RGB-формате имеет три градации цветности: красный, зеленый и синий. Цифровая камера в данном случае использовалась в качестве своеобразного «спектрофотометра» [17]. Анализ проводили в соответствии со схемой, представленной на рис. 5 (последней стадией являлось получение гистограмм распределения интенсивности отдельных цветов по диагонали AB). Пример микрофотографии агрегатов и фрагмента отдельного агрегата приведен на рис. 4. Всего было исследовано 25 микрофотографий фрагментов различных агрегатов.

На рис. 6 изображено распределение интенсивности красного цвета вдоль диагонали AB фрагмента агрегата (см. рис. 5), на котором можно выделить несколько участков, заметно отличающихся по среднему значению. Границы подобных участков отмечены как P^1, \dots, P^4 (рис. 6).

Распределение на рис. 6 показано как до трассировки, так и после нее, т. е. по завершении перевода изображения из растрового представления в векторное. Трассировка в данном случае позволила снизить дисперсию значений различных моделей и более точно установить положение границ слоев. Всего в агрегате было выделено четыре слоя, что отчетливо видно на рис. 7.

Применение методики ко всей выборке агрегатов позволило установить количество слоев в агрегатах. На рис. 8, а, представлено суммарное количество слоев в агрегатах ГЛ в ДТ.

Если предположить, что интенсивность цвета может коррелировать с содержанием ГЛ в слоях агрегата, то ее можно рассчитать по уравнению Бугера – Ламберта, описывающему экспоненциальный характер ослабления монохроматического пучка света при распространении его в поглощающем веществе в направлении увеличения концентрации последнего.

Расчет содержания ГЛ в слоях показал (рис. 8, б), что во внешних областях оно разное, в то время как в центральной части всегда составляет $(40,9 \pm 1,9)\%$ для всех агрегатов.

Ранее было показано [18], что насыщенный нефтепродуктами ГЛ может быть эффективно использован в качестве высококалорийного топлива: например, высшая теплота горения композита ГЛ с ДТ равна $(32,3 \pm 0,2)$ МДж/кг, а с ТН – $(38,8 \pm 0,2)$ МДж/кг (для сравнения: этот же показатель для ГЛ составляет $(22,7 \pm 0,2)$ МДж/кг, для

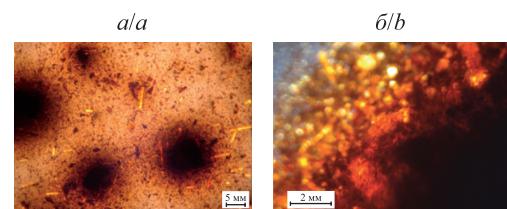


Рис. 4. Микрофотографии агрегатов частиц ГЛ в ДТ при 20 % содержании ГЛ (а) и фрагмент агрегата (б)

Fig. 4. Microphotographs of aggregates of hydrolysis lignin particles in diesel fuel at 20 % hydrolysis lignin content (a) and an aggregate fragment (b)

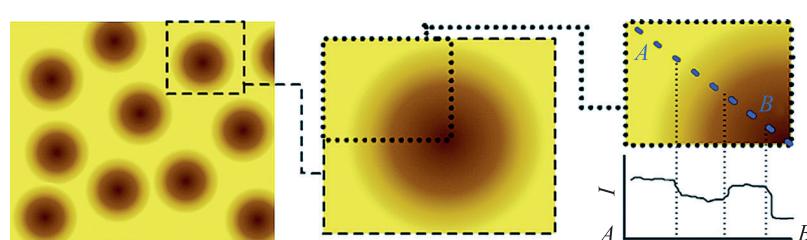
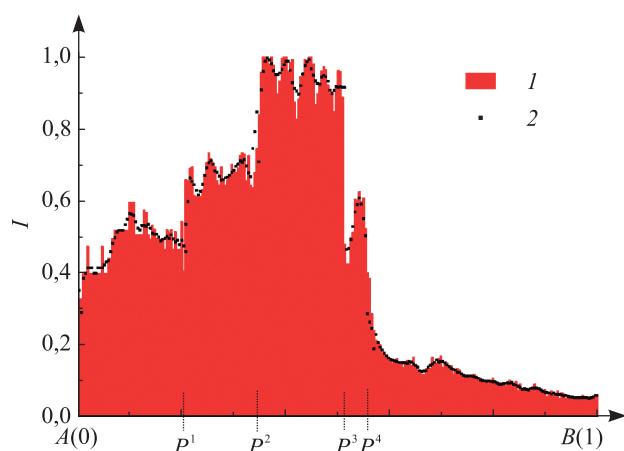


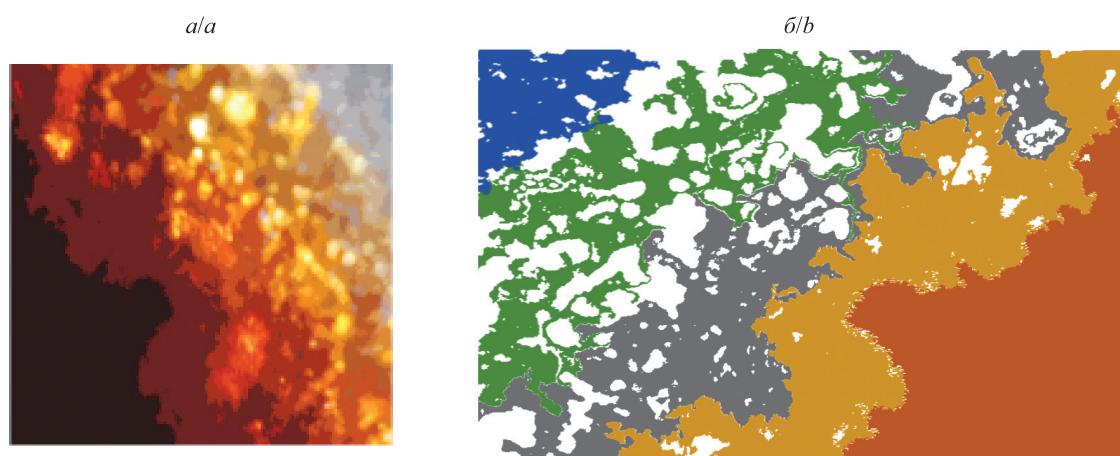
Рис. 5. Схема анализа микрофотографий

Fig. 5. Microphotograph analysis scheme

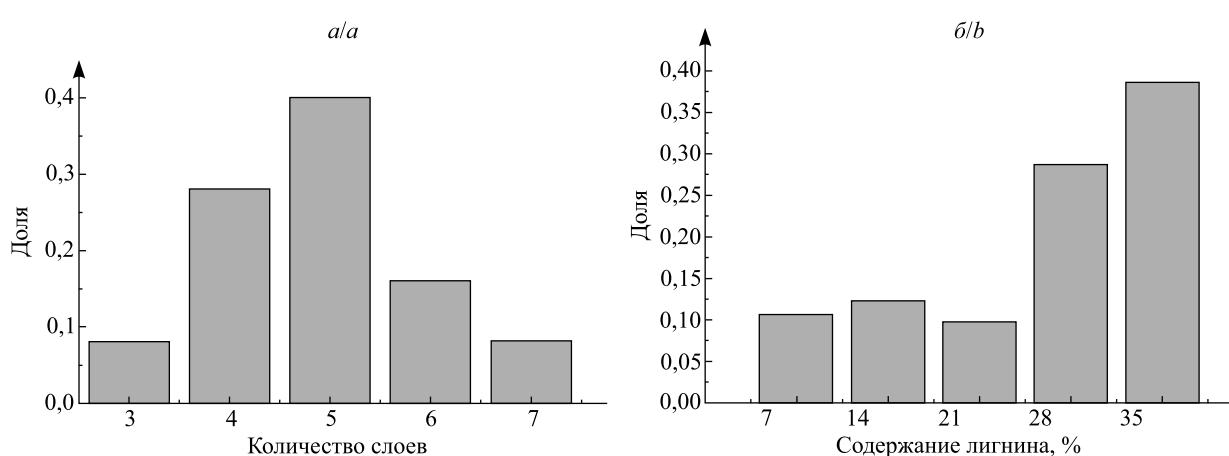


Ruc. 6. Распределение интенсивности (I) красного цвета вдоль диагонали AB на микрофотографии до (1) и после (2) трассировки

Fig. 6. Distribution of red color intensity (I) along the diagonal AB in micrographs before (1) and after (2) tracing



Ruc. 7. Результат трассировки изображения (а) и деления на слои (б)
Fig. 7. The result of image tracing (a) and dividing the unit into layers (b)



Ruc. 8. Гистограмма количества слоев в агрегатах ГЛ в ДТ и содержания ГЛ в них

Fig. 8. A histogram of the number of layers in hydrolysis lignin – diesel fuel aggregates and hydrolysis lignin content in them

бурого угля – от 10,5 до 15,7 МДж/кг, для каменного угля – от 20,0 до 30,1 МДж/кг). Поэтому нам представилось целесообразным оценить возможность получения АУ из таких композитов.

В соответствии с результатами термического анализа, представленными на рис. 9, кривая ДТГ композита ГЛ – ДТ, содержащего 40 % ГЛ (см. рис. 9, кривая 4), близка к рассчитанной аддитивной кривой (см. рис. 9, кривая 3), но имеет более низкую температуру максимальной скорости разложения ГЛ (соответственно 325 и 305 °C).

Адсорбционная активность полученных АУ по известному маркеру метиленовому голубому (МГ) составила от $(27,0 \pm 1,5)$ до $(84,0 \pm 3,4)$ мг/г для композита ГЛ – ДТ и от $(34,0 \pm 1,8)$ до $(65,0 \pm 3,2)$ мг/г для композита ГЛ – ИМ. Морфология поверхности полученных АУ представлена на рис. 10. Несмотря на высокоразвитую макропористую поверхность углей, низкие значения сорбционной активности указывают на необходимость оптимизации методики их получения.

В процессе оптимизации возникла проблема малого количества исходных данных и отсутствия в целом ряде описанных в литературе методик параметров, важных для оптимизации процесса термохимического превращения ГЛ в АУ [3; 19–26]. Поэтому в целях сокращения объема экспериментальных исследований вместо метода математического планирования эксперимента для решения задачи прогнозирования оптимальных условий получения АУ нами впервые были применены методы МО как одного из направлений искусственного интеллекта, которое позволяет работать с большим объемом данных [7; 17]. Литературные данные были использованы в качестве репрезентативной выборки, а собственные экспериментальные – в качестве валидационной (рис. 11).

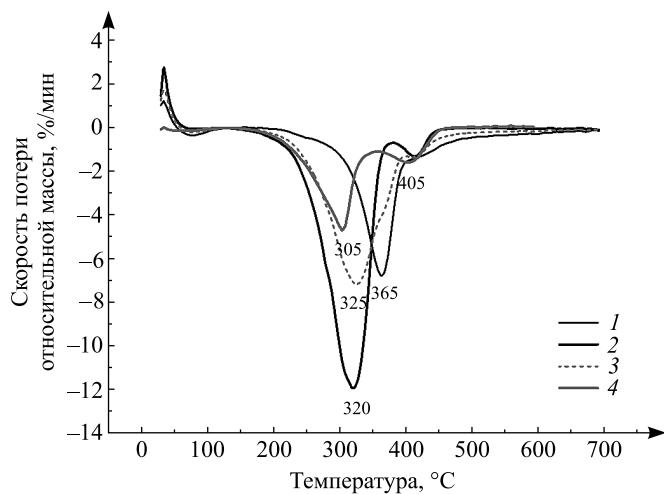


Рис. 9. Кривые ДТГ при скорости нагрева 10 °C/мин для ГЛ (1), ИМ (2), кривые ДТГ для ГЛ, активированного ИМ: рассчитанная (3) и экспериментальная (4)

Fig. 9. Differential thermogravimetry (DTG) curves at a heating rate of 10 °C/min for hydrolysis lignin (1), industrial oil (2), calculated (3) and experimental (4) DTG curve for hydrolysis lignin, activated industrial oil, DTG curve for hydrolysis lignin, activated industrial oil

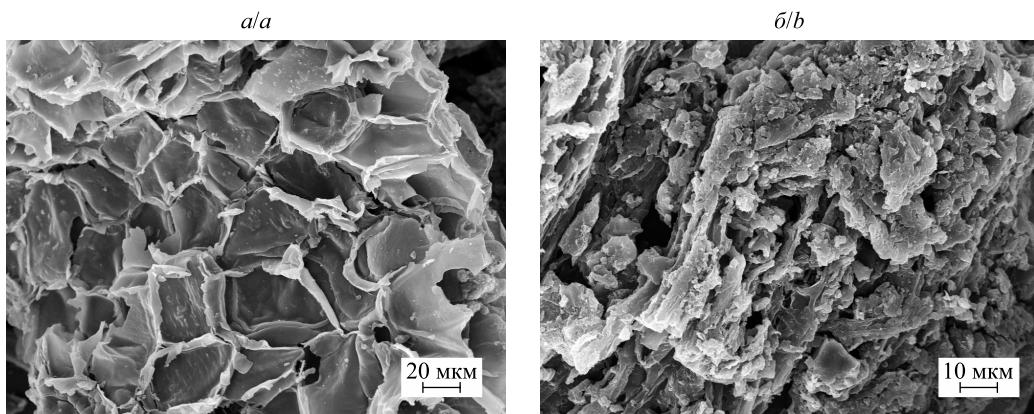


Рис. 10. СЭМ-фотографии АУ, полученного на основе ГЛ с использованием ДТ (а) и ИМ (б) в качестве активатора

Fig. 10. SEM photographs of activated carbon obtained on the basis of hydrolysis lignin using diesel fuel (a) and industrial oil (b) as an activator

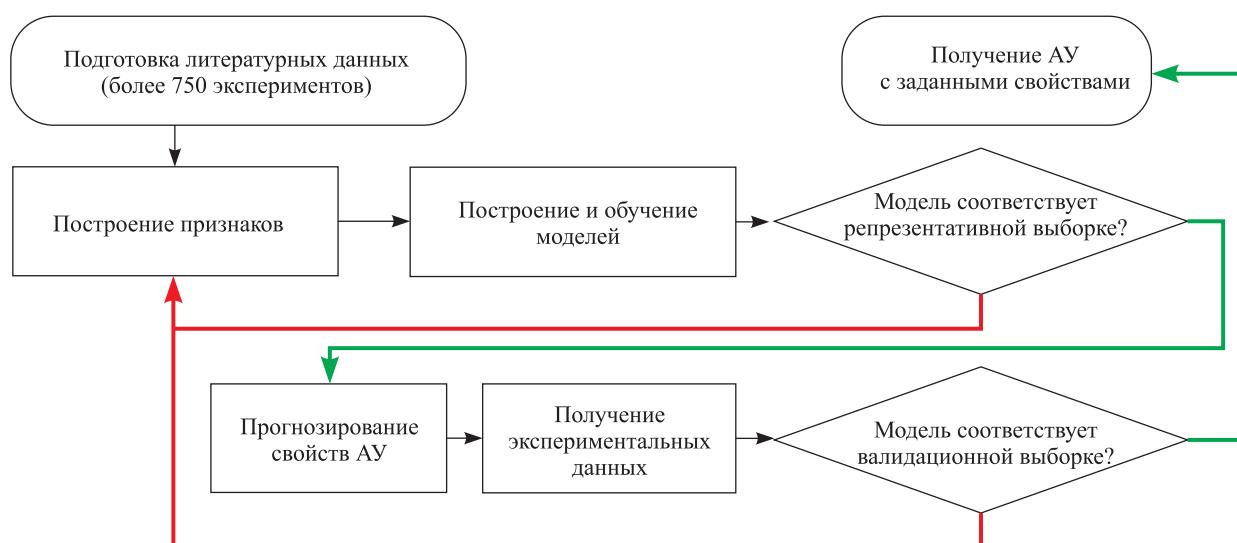


Рис. 11. Схема проведения машинного обучения

Fig. 11. Machine learning scheme

Для формирования набора данных были использованы литературные и патентные источники, в которых описано получение АУ (более 200 источников). Входные параметры были разделены на две категории: сырьевые параметры, характеризующие прекурсор (исходный материал) для АУ, и инструментальные, связанные с условиями, при которых получали АУ (табл. 3 и 4).

Восполнение недостающих данных по сырью проводили последовательно: сначала бутстрэпом (*bootstrap*), затем бэггингом (*bagging*). Наилучший результат дали регрессионный анализ, случайный лес, метод *k*-ближайших соседей и «мешок слов» (*bag of words*). Ниже представлен процесс работы с данными на примере таких параметров, как массовые содержания углерода и кислорода в растительном прекурсоре (рис. 12). Отмеченные на диаграмме элементы выборки 180 и 2 в наибольшей степени отделены от остальных элементов корреляционного поля, вследствие чего их отнесли к статистическим выбросам.

Для того чтобы оценить, насколько велик разброс данных в выборке, использовалось расстояние Кука, отражающее влияние каждого элемента на коэффициент корреляции. Как видно из диаграммы влияния (рис. 13, а), сильнее других влияют на регрессию между стьюдентовскими остатками и рычагом отклонения элементы выборки 180 и 2: по площади и расположению они отличны от всех остальных элементов. Указанное влияние отчетливо видно и на скрипкообразной диаграмме (рис. 13, б).

Таблица 3

**Входные параметры для различных компонентов
растительного сырья**

Table 3

**Input parameters for various components
of plant materials**

Параметры	Обозначение	Значения, %
Элементный состав	C, O, H, N, S	0–100
Содержание лигнина	wLig	1–85
Содержание целлюлозы	wCel	10–92
Содержание гоноцеллюлозы	wHol	1–56
Содержание гемицеллюлозы	wHem	38–84
Зольность	wA	0,2–41
Влажность	wM	0,1–40
Связанный углерод	fC	0,2–87

Таблица 4

Входные инструментальные параметры МО

Table 4

Input ML instrumental parameters

Параметры	Обозначение	Значения
Атмосфера	Atm	N ₂ , CO ₂ , Ar, воздух
Активатор	–	NaOH, KOH, K ₂ CO ₃ , ZnCl ₂ , H ₃ PO ₄
Стадии	Act, Carb/Act	1, 2
Соотношение между активатором и ГЛ	Ratio	0–8
Температура активации, °C	T _a	400–1000
Скорость нагрева, °C/мин	dT/dt	2–30
Время активации, ч	τ _{акт}	0–24
Время карбонизации, ч	τ _{кар}	0–24

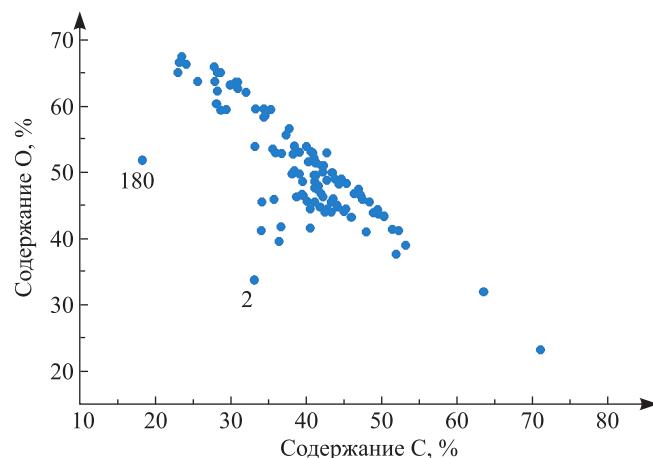


Рис. 12. Корреляционное поле содержания углерода и кислорода в растительном прекурсоре

Fig. 12. The correlation field of content of carbon and oxygen in plant precursor

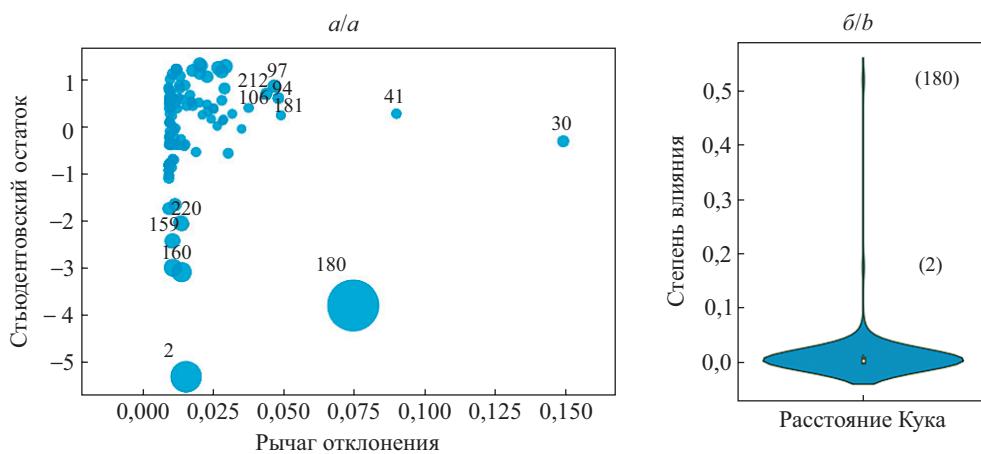


Рис. 13. Графическое отображение выборки «содержание О – содержание С» посредством расстояний Кука на диаграмме влияния (а) и степень влияния элемента выборки на скрипкообразной диаграмме (б)

Fig. 13. Graphic display of the sample «content O – content C» by means of Cook distances on the influence plot (a) and the degree of influence of a sample element on the violin plot (b)

Для расчета регрессии запись с наибольшим расстоянием Кука исключалась, а коэффициенты пересчитывались. Алгоритм выполнялся до тех пор, пока не достигалось задаваемое эмпирически значение коэффициента корреляции 0,85 и не отбрасывалось 15 % данных. Удаление последующих записей практически не сказывалось на улучшении корреляции.

Затем определялось уравнение регрессии и рассчитывались значения отсутствующих данных. На рис. 14 показано обновленное корреляционное поле, на котором красным цветом отмечены спрогнозированные данные.

Ниже приведены примеры, для которых выполнялись предсказания алгоритма регрессии. Как видно из рис. 15, для обоих выборок присутствует значение 100 (по оси «лигнин»), визуально определяемое как статистически нерелевантное. После его удаления из выборки коэффициент корреляции возрастал и выполнение алгоритма регрессионного анализа производилось снова.

Отсутствующие данные о растительном сырье были также восполнены при помощи лингвистической модели «мешок слов». Во избежание потери данных использовался язык оригинала (английский). Применение указанной модели позволило вероятностно дополнить данные. Так, для образцов, в названиях компонентов сырья которых содержится слово *wood* (древесина), на скрипкообразных диаграммах (рис. 16) распределение содержания углерода имеет два экстремума, что можно объяснить различием

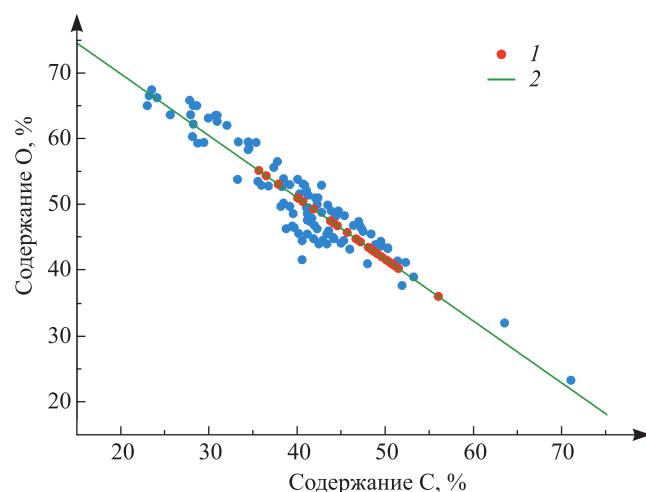
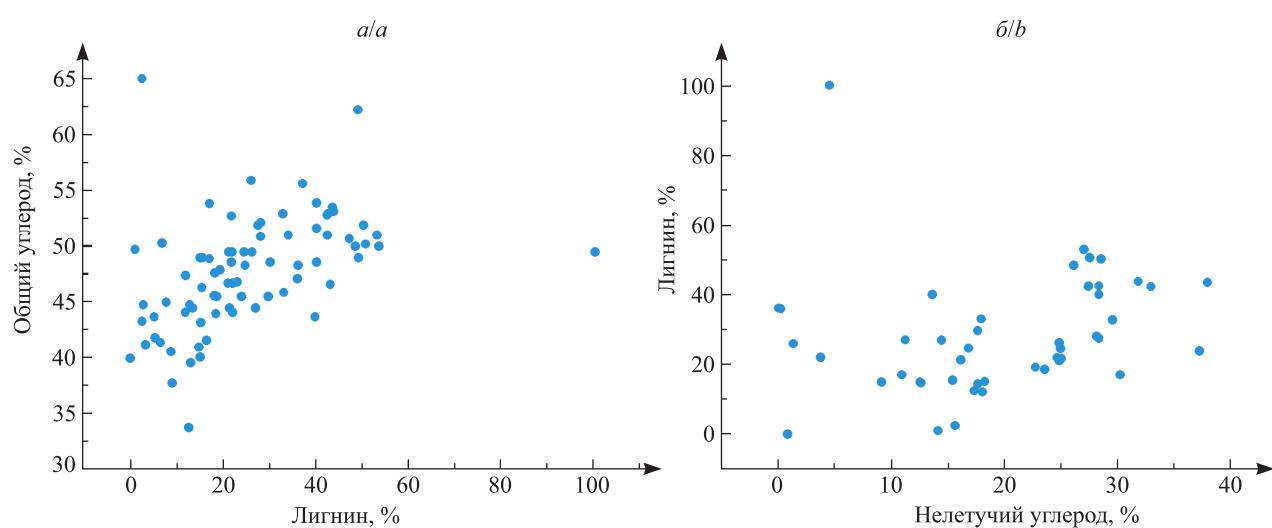


Рис. 14. Обновленное корреляционное поле со спрогнозированными данными (1) и регрессионной прямой (2)
Fig. 14. Updated correlation field with predicted data (1) and regression line (2)



*Рис. 15. Корреляционные поля: а – содержания общего углерода С и лигнина;
 б – содержания лигнина и нелетучего углерода*

*Fig. 15. Correlation fields of total carbon content C on lignin content (a)
 and lignin content on non-volatile carbon content (fixed carbon) (b)*

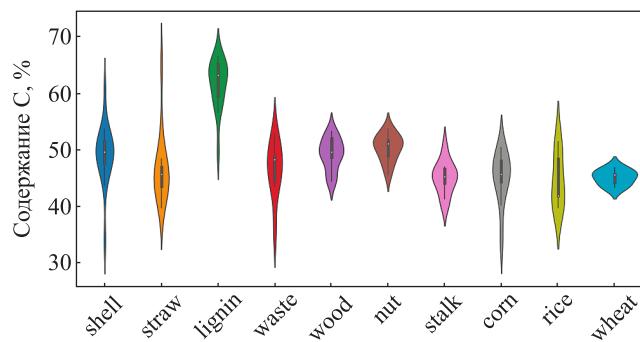


Рис. 16. Скрипкообразная диаграмма содержания углерода в различных видах растительного сырья

Fig. 16. Violin plot of carbon content in various types of plant materials

в составе мягких и твердых пород древесины. Форма графиков позволяет алгоритмам МО восстанавливать отсутствующие данные.

С помощью регрессионного анализа и методов МО различное сырье для получения АУ было описано единой моделью. Выходные данные, представленные в виде результатов экспериментов и параметров прогнозирования, имели следующие обозначения:

Площадь поверхности по БЭТ	S_{BET}
Площадь микропор	S_{micro}
Удельная поверхность частиц	S_{ext}
Площадь мезопор	S_{meso}
Суммарный объем пор	V_{tot}
Объем микропор	V_{micro}
Объем мезопор	V_{meso}
Объем макропор	V_{macro}
Активность по МГ	МГ
Активность по иоду	I_2
Активность по фенолу	phen
Средний диаметр пор	d

В результате проведенного МО был установлен ряд следующих зависимостей, характерных для процесса термохимического превращения растительного сырья в АУ:

1) с уменьшением размера частиц протолигнина улучшались характеристики, от которых зависит сорбционная активность АУ. Наибольшая корреляция наблюдалась для S_{BET} и V_{micro} ;

2) изменение фактора Ratio, характеризующего массовое отношение активатора кprotoуглю, приводило к экстремумам в выходных данных. При этом выходные показатели проходили или через минимум (V_{tot}), или через максимум (S_{BET} , V_{micro}) в узких интервалах изменения Ratio;

3) повышение температур карбонизации и активации вызывало увеличение значений d , V_{meso} , V_{tot} и S_{BET} . Через максимум проходила кривая изменения V_{micro} . Максимум достигался в интервале температур 200–250 °C;

4) рост скорости нагрева выше 20 °C/мин приводил к уменьшению V_{micro} , V_{meso} и S_{BET} ;

5) повышение скорости подачи газового потока Atm практически не оказывало влияния на эти параметры;

6) с увеличением времени активации росли средний размер пор d и содержание остаточного углерода в АУ при одновременном снижении содержания кислорода.

В целом основной результат МО – оптимально подобранные параметры процесса термохимического превращения ГЛ. Эти параметры в дальнейшем были подвергнуты ансамблированию, а именно стэкингу. Суть последнего заключалась в создании множества моделей из неполных данных с использованием

оставшихся выборок для валидации. В итоге нами были разработаны методики, оптимальной из которых оказалась методика со следующими параметрами получения АУ из ГЛ:

Атмосфера	N ₂
Активатор	KOH
Стадии	Act
Соотношение между активатором и ГЛ	5
Конечная температура активации	850 °C
Скорость нагрева	12 °C/мин
Время активации	1,5 ч

По этой разработанной расчетным путем методике был получен АУ и экспериментально определены его характеристики: площадь удельной поверхности, суммарный объем пор (см. изотерму низкотемпературной адсорбции – десорбции азота (рис. 17, *a*)), а также адсорбционная активность по МГ, которая также соответствовала прогнозным данным (табл. 5).

Таблица 5

Характеристики АУ, полученного способом, оптимизированным методом МО

Table 5

Characteristics of the activated carbons obtained by the optimized method

Характеристики	Прогноз	Экспериментальные значения
Суммарный объем пор (одноточечный метод), см ³ /г	Более 1	0,95 ± 0,05
Объем пор ($1 \leq d \leq 3$ нм) (по Дубинину – Астахову), см ³ /г	–	0,90 ± 0,04
Площадь поверхности микропор (по Дубинину – Астахову), м ² /г	–	2090 ± 90
Площадь удельной поверхности (метод БЭТ), м ² /г	Более 2000	1700 ± 85
Площадь удельной поверхности (по Ленгмюру), м ² /г	–	2280 ± 100
Средний размер пор (метод ВЖН), нм	2–4	1,95 ± 0,2 (рис. 17, <i>b</i>)
Адсорбционная активность по МГ, мг/г	Более 500	570 ± 40
Адсорбционная активность по I ₂ , мг/г	–	1480 ± 80

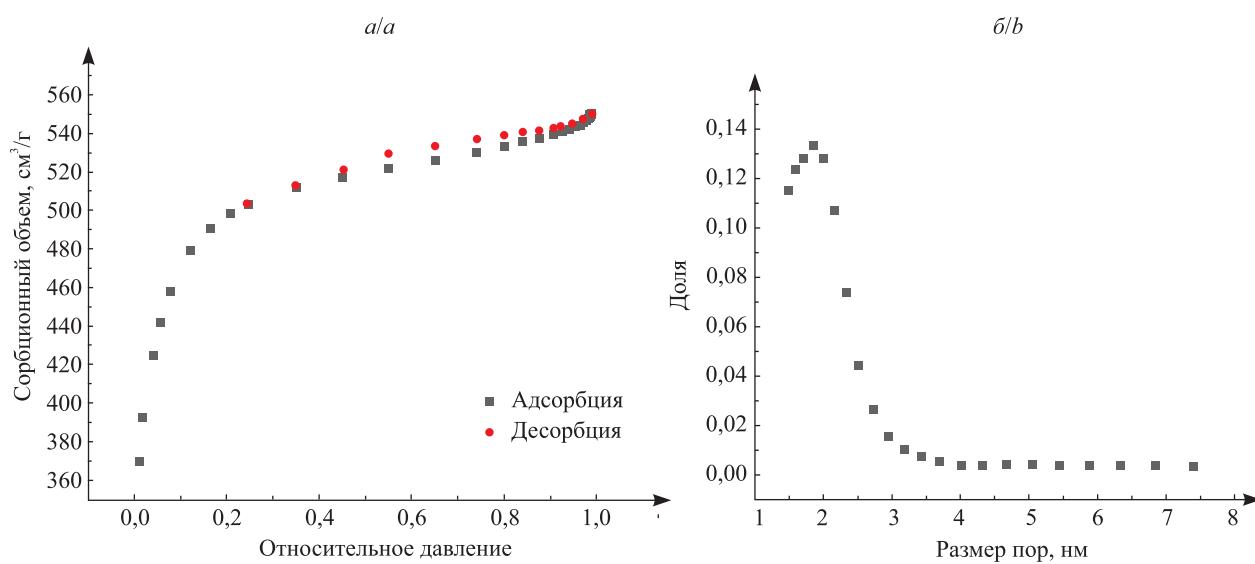


Рис. 17. Характеристики АУ, полученного по оптимизированной методике:
 изотермы низкотемпературной (77 К) адсорбции и десорбции азота (*a*) и кривая распределения пор по размерам (*b*) для АУ

Fig. 17. Characteristics of the activated carbons obtained by the optimized method:
 isotherms of low-temperature ($T = 77$ K) nitrogen adsorption and desorption (*a*) and the pore size distribution curve (*b*)

Заключение

Показано, что структура высоконаполненных дисперсий зависит от содержания в них ГЛ, вязкости дисперсионной среды и ее сродства к ГЛ. Рассчитанные параметры микрореологической модели эластичного флоука позволяют заключить, что наибольшее сродство к ГЛ имеет ДТ. Для этой системы определены наименьший размер флоука как отдельной единицы течения и наименьшая энергия взаимодействия частиц внутри флоука, поскольку параметр \bar{F}_A , характеризующий усилие, необходимое для разрыва флоука, оказался минимальным, как и параметр $\frac{1}{\eta_c}$, ответственный за прочность структуры дисперсии.

Предложена методика компьютерного исследования строения агрегатов частиц ГЛ в нефтепродуктах путем обработки цифровых микрофотографий, позволяющая определять наличие слоев с различным содержанием ГЛ в структуре агрегатов его частиц в ДТ. Процесс формирования агрегатов описан фрактальной моделью диффузионно-лимитированной агрегации. Установлены зависимости вязкостных характеристик дисперсий ГЛ в ТН, ИМ и ДТ от содержания ГЛ в режиме сдвигового деформирования, с помощью которых можно определить концентрационные пределы перехода систем от ньютоновских к коагуляционно-тиксотропным и нетекучим связнодисперсным и создать модель процесса структурообразования дисперсий. Предложены новый подход к прогнозированию оптимальных условий получения АУ с мезопористой структурой на основе ГЛ путем использования методов МО и новая модель обобщения данных по растительному сырью и получению из него АУ методом термохимической активации. Установлен ряд зависимостей, характерных для процесса термохимического превращения растительного сырья в АУ. Соответствие характеристик АУ прогнозным параметрам позволяет рекомендовать совокупность методов МО для разработки методик получения АУ с заданными свойствами не только из ГЛ, но и из другого лигнинсодержащего растительного сырья.

Библиографические ссылки

1. Челноков АА, Ющенко ЛФ, Жмыхов ИН. *Обращение с отходами*. Минск: Вышэйшая школа; 2018. 460 с.
2. Симонова ВВ, Шендрек ТГ, Кузнецов БН. Методы утилизации технических лигнинов. *Журнал СФУ. Химия*. 2010; 3(4):340–354.
3. Suhas, Carrott PJ, Ribeiro Carrott MM. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource technology*. 2007;98(12):2301–2312. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.08.008.
4. Matsumoto T, Takashima A, Masuda T, Onogi S. Note: A Modified Casson Equation for Dispersions. *Transactions of the Society of Rheology*. 1970;14(4):617–620. DOI: 10.1122/1.549197.
5. Casson N. Rheology of disperse systems. In: Mill CC, editor. *Rheology of disperse systems. Proceedings of a Conference Organized by the British Society of Rheology, held at the University College of Swansea in September 1957*. New York: Pergamon Press; 1959. p. 84–104.
6. Mewis J. Rheology of suspensions. In: Astarita G, Marrucci G, Nicolais L, editors. *Rheology. Volume 1. Principles*. New York: Springer; 1980. p. 149–168.
7. Goldberg DE, Holland JH. Genetic algorithms and machine learning. *Machine Learning*. 1988;3(2/3):95–99.
8. Mitchell TM. Machine learning [Internet]. New York [etc.]: McGraw Hill; 1997 [cited 2019 October 1]. Available from: <http://profsite.um.ac.ir/~monsefi/machine-learning/pdf/Machine-Learning-Tom-Mitchell.pdf>.
9. Cook RD. Detection of influential observations in linear regression. *Technometrics*. 1977;19(1):15–18.
10. Савицкая ТА, Резников ИВ, Щеглов ВА, Цыганкова НГ, Тельшева ГМ, Гриншпан ДД. Реологические свойства дисперсных систем на основе гидрофобизированного лигнина и нефти. *Инженерно-физический журнал*. 2012;85(3):611–616.
11. Кирсанов ЕА, Матвеенко ВН. *Ньютоновское поведение структурированных систем*. Москва: Техносфера; 2016. 383 с.
12. Щукин ЕД, Перцов АВ, Амелина ЕА. *Коллоидная химия*. Москва: Высшая школа; 2004. 445 с.
13. Savitskaya TA, Reznikov IV, Shcheglov VA, Tsygankova NG, Telysheva GM, Grinshpan DD. Rheological properties of disperse systems based on hydrolyzed lignin and oil. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2012;85(3):662–667.
14. Witten TA, Sander LM. Diffusion-limited aggregation. *Physical Review B*. 1983;27(9):5686–5697. DOI: 10.1103/PhysRevB.27.5686.
15. Jullien R. The application of fractals to colloidal aggregation. *Croatica Chemica Acta*. 1992;65(2):215–235.
16. Meakin P. Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. *Physical Review Letters*. 1983;51(3):1119–1122. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.1119.
17. Sonka M, Hlavac V, Boyle R. *Image processing, analysis, and machine vision*. 4th edition. Stamford: Cengage Learning; 2015. 870 p.
18. Huo P, Savitskaya T, Reznikov I, Hrynszpan D, Tsygankova N, Telysheva G, Arshanitsa A. Hydrolysis lignin as a sorbent and basis for solid composite biofuel. *Advances in Bioscience and Biotechnology*. 2016;7(11):501–530. DOI: 10.4236/abb.2016.711046.
19. Chatterjee S, Saito T. Lignin-derived advanced carbon materials. *ChemSusChem*. 2015;8(23):3941–3958. DOI: 10.1002/cssc.201500692.
20. Gonzalez-Serrano E, Cordero T, Rodriguez-Mirasol J, Cotoruelo L, Rodriguez JJ. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H_3PO_4 activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research*. 2004;38(13):3043–3050. DOI: 10.1016/j.watres.2004.04.048.
21. Hayashi J, Kazehaya A, Muroyama K, Watkinson P. Preparation of activated carbons from lignin by chemical activation. *Carbon*. 2000;38(13):1873–1878. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00027-0.

22. Karagöz S, Tay T, Ucar S, Erdem M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource technology*. 2008;9(14):6214–6222. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.12.019.
23. Kavitha D, Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*. 2007;98(1):14–21. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.12.008.
24. Liu RL, Liu Y, Zhou XY, Zhang ZQ, Zhang J, Dang FQ. Biomass-derived highly porous functional carbon fabricated by using a free-standing template for efficient removal of methylene blue. *Bioresource technology*. 2014;154:138–147. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.034.
25. Sun Y, Wei J, Wang YS, Yang G, Zhang JP. Production of activated carbon by K_2CO_3 activation treatment of cornstalk lignin and its performance in removing phenol and subsequent bioregeneration. *Environmental Technology*. 2010;31(1):53–61. DOI: 10.1080/0959330903338411.
26. Sun Y, Zhang J-P, Yang G, Li Z-H. Removal of pollutants with activated carbon produced from K_2CO_3 activation of lignin from reed black liquors. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 2006;20(4):429–435.

References

- Chelnokov AA, Yushchenko LF, Zhmykhov IN. *Obrashchenie s otkhodami* [Waste Management: Study Guide]. Minsk: Vysheishaya shkola; 2018. 460 p. Russian.
- Simonova VV, Shendrik TG, Kuznetsov BN. Methods of industrial lignins utilization. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2010;3(4):340–354. Russian.
- Suhas, Carrott PJ, Ribeiro Carrott MM. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource technology*. 2007;98(12):2301–2312. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.08.008.
- Matsumoto T, Takashima A, Masuda T, Onogi S. Note: A Modified Casson Equation for Dispersions. *Transactions of the Society of Rheology*. 1970;14(4):617–620. DOI: 10.1122/1.549197.
- Casson N. Rheology of disperse systems. In: Mill CC, editor. *Rheology of disperse systems. Proceedings of a Conference Organized by the British Society of Rheology, held at the University College of Swansea in September 1957*. New York: Pergamon Press; 1959. p. 84–104.
- Mewis J. Rheology of suspensions. In: Astarita G, Marrucci G, Nicolais L, editors. *Rheology. Volume 1. Principles*. New York: Springer; 1980. p. 149–168.
- Goldberg DE, Holland JH. Genetic algorithms and machine learning. *Machine Learning*. 1988;3(2/3):95–99.
- Mitchell TM. Machine learning [Internet]. New York [etc.]: McGraw Hill; 1997 [cited 2019 October 1]. Available from: <http://profsite.um.ac.ir/~monsefi/machine-learning/pdf/Machine-Learning-Tom-Mitchell.pdf>.
- Cook RD. Detection of influential observations in linear regression. *Technometrics*. 1977;19(1):15–18.
- Savitskaya TA, Reznikov IV, Shcheglov VA, Tsygankova NG, Telysheva GM, Grinshpan DD. [Rheological properties of dispersed systems based on hydrophobized lignin and oil]. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal*. 2012;85(3):611–616. Russian.
- Kirsanov EA, Matveenko VN. *Nen'yutonovskoe povedenie strukturirovannykh sistem* [Non-Newtonian behavior of structured systems]. Moscow: Tekhnosfera; 2016. 383 p. Russian.
- Shchukin ED, Pertsov AV, Amelina EA. *Kolloidnaya khimiya* [Kolloidnaya khimiya]. Moscow: Vysshaya shkola; 2004. 445 p. Russian.
- Savitskaya TA, Reznikov IV, Shcheglov VA, Tsygankova NG, Telysheva GM, Grinshpan DD. Rheological properties of disperse systems based on hydrolyzed lignin and oil. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2012;85(3):662–667.
- Witten TA, Sander LM. Diffusion-limited aggregation. *Physical Review B*. 1983;27(9):5686–5697. DOI: 10.1103/PhysRevB.27.5686.
- Jullien R. The application of fractals to colloidal aggregation. *Croatica Chemica Acta*. 1992;65(2):215–235.
- Meakin P. Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. *Physical Review Letters*. 1983;51(3):1119–1122. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.1119.
- Sonka M, Hlavac V, Boyle R. *Image processing, analysis, and machine vision*. 4th edition. Stamford: Cengage Learning; 2015. 870 p.
- Huo P, Savitskaya T, Reznikov I, Hrynszpan D, Tsygankova N, Telysheva G, Arshanitsa A. Hydrolysis lignin as a sorbent and basis for solid composite biofuel. *Advances in Bioscience and Biotechnology*. 2016;7(11):501–530. DOI: 10.4236/abb.2016.711046.
- Chatterjee S, Saito T. Lignin-derived advanced carbon materials. *ChemSusChem*. 2015;8(23):3941–3958. DOI: 10.1002/cssc.201500692.
- Gonzalez-Serrano E, Cordero T, Rodriguez-Mirasol J, Cotoruelo L, Rodriguez JJ. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H_3PO_4 activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research*. 2004;38(13):3043–3050. DOI: 10.1016/j.watres.2004.04.048.
- Hayashi J, Kazehaya A, Muroyama K, Watkinson P. Preparation of activated carbons from lignin by chemical activation. *Carbon*. 2000;38(13):1873–1878. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00027-0.
- Karagöz S, Tay T, Ucar S, Erdem M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource technology*. 2008;9(14):6214–6222. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.12.019.
- Kavitha D, Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*. 2007;98(1):14–21. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.12.008.
- Liu RL, Liu Y, Zhou XY, Zhang ZQ, Zhang J, Dang FQ. Biomass-derived highly porous functional carbon fabricated by using a free-standing template for efficient removal of methylene blue. *Bioresource technology*. 2014;154:138–147. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.034.
- Sun Y, Wei J, Wang YS, Yang G, Zhang JP. Production of activated carbon by K_2CO_3 activation treatment of cornstalk lignin and its performance in removing phenol and subsequent bioregeneration. *Environmental Technology*. 2010;31(1):53–61. DOI: 10.1080/0959330903338411.
- Sun Y, Zhang J-P, Yang G, Li Z-H. Removal of pollutants with activated carbon produced from K_2CO_3 activation of lignin from reed black liquors. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 2006;20(4):429–435.

Статья поступила в редакцию 10.12.2019.

Received by editorial board 10.12.2019.