

kraft soft wood pulp fibres / D. Sukhov, O. Derkacheva, V. Komarov, Y. Kazakov // The 8-th International symposium on wood and pulping chemistry, Helsinki, Finland, June 6 - 8, 1995. - Vol. 11. - P. 194 - 200. [83]. Paper Testing and Process Optimization - Lorentzen and Wettre Handbook, 1996. - 195 s. [84]. Poppel E. Rheologie und elektrokinetische Vorgänge in Papiertechnologie. - Leipzig: VEB, Fachbuchvlg, 1977. - 294 s.

УДК 661.728:183.2(088.8)

Н. И. БОГДАНОВИЧ



Богданович Николай Иванович родился в 1943 г., окончил в 1969 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой лесохимических производств Архангельского государственного технического университета. Имеет более 170 печатных трудов в области изучения пиролиза древесины и отходов ее химической и механической переработки с получением адсорбентов для очистки сточных вод и газовых выбросов, а также адсорбционной очистки сточных вод и переработки осадков.

ПИРОЛИЗ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНИНОВ*

Дан историко-аналитический обзор процессов пиролиза технических лигнинов (лигнинов в составе щелоков, гидролизного лигнина, шлам-лигнина); систематизированы результаты исследований, выполненных под руководством автора; сделан вывод о перспективности данного направления при условии получения углеродных и других адсорбентов с регенерацией химикатов.

*Работа выполнена по ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения», подпрограмме «Комплексное использование и воспроизводство древесного сырья».

The historical-analytical review of pyrolysis processes of technical lignins is presented. The results of the research pursued under the author's supervision are systematized. The conclusion has been drawn on the advanced character of the given direction provided carbon and other adsorbents have been obtained alongside with regeneration of chemical substances.

Пиролиз технических лигнинов, в частности лигнинов в составе отработанных щелоков на натриевом основании от делигнификации древесины, положен в основу регенерации химикатов в энерготехнологических агрегатах типа содорегенерационных котлов (СРК). Для этого в зоне регенерации СРК поддерживается восстановительная атмосфера и в результате реакций сульфоксидов натрия с углем процесс сдвигается в сторону образования сульфидов натрия. Кислород воздуха, вводимый в восстановительную зону для поддержания высокой температуры процесса, вызывает нежелательное обратное окисление образовавшихся сульфидов, что неблагоприятно сказывается на полноте восстановления сульфата натрия и требует дополнительного расхода извести при каустизации.

Поэтому представляется целесообразным реализовать процесс регенерации в отсутствие подачи воздуха в зону реагирования. Однако в этом случае появляются дополнительные проблемы, связанные с подводом тепла в реакционную зону и выщелачиванием натриевых оснований из угольного остатка по сравнению с существующим растворением образовавшегося плава в белом щелоке. Указанные проблемы можно компенсировать повышением взрывобезопасности процесса регенерации и получением дополнительной продукции – высококачественных активных углей (АУ), которые не выпускает промышленность России.

Пиролиз гидролизного лигнина (многоотходного отхода гидролизных предприятий) – процесс, широко исследованный и нашедший практическое воплощение в виде промышленной технологии производства активных углей на Бирюсинском гидролизном заводе. Однако реализованная технология с парогазовой активацией полученного углясырца не может удовлетворять требованиям оптимальности как по качеству получаемого АУ, так и по принятым технологическим решениям переработки сырья с высоким содержанием летучих веществ.

Весьма специфическим отходом предприятий ЦБП является шлам-лигнин, выделенный из сточных вод в процессе коагуляции высокомолекулярных соединений (ВМС) и коллоидов сернокислым алюминием (Байкальский ЦБК и Селенгинский ЦКК). Несмотря на ограниченные ресурсы данного технического лигнина в настоящее время, можно прогнозировать, что повышение требований к качеству очищенных стоков приведет к накоплению подобных техногенных отходов и на других предприятиях ЦБП. Основным направлением утилизации шлам-лигнина является термическое сжигание, альтернатива ему – разраба-

тываемый в настоящее время пиролиз с получением сорбентов-коагулянтов для очистки жидких сбросов.

Таким образом, технические лигнины, образующиеся в процессах химической переработки древесины, могут служить сырьем для получения углеродных материалов различного назначения, в частности активных углей, если не ставить сиюминутную задачу – их полное сжигание с утилизацией заключенного в них теплового эквивалента. При необходимости решается проблема регенерации химикатов, рециркулируемых в системе для обеспечения основного технологического процесса.

Анализ литературных данных и имеющейся патентной информации по пиролизу технических лигнинов в составе щелоков позволил установить, что этот процесс интенсивно начал развиваться уже с начала текущего столетия. Основной объем выполненных работ приходится на довоенное и послевоенное время, вплоть до середины 70-х годов, когда были разрешены многие принципиальные вопросы технологии. Причем первые разработки были связаны с получением АУ преимущественно из сульфитных щелоков. Тогда еще не ставилась задача регенерации из отработанных щелоков варочных химикатов, хотя в последующем пиролиз стали рассматривать как один из способов подготовки отработанных варочных растворов к регенерации оснований и серы.

Так, в 20-е годы в Германии из технических лигносульфонатов получали АУ для технических и медицинских целей. Процесс включал обработку слабоупаренной барды известью и раствором поташа, отделение карбоната кальция отстаиванием и фильтрацией, упаривание и сушку отфильтрованного раствора, прокаливание твердого остатка при температуре 700...750 °С, выщелачивание минеральных компонентов. Отмытые минеральные вещества (в виде сульфида и бисульфида калия, а также углекислых и серноокислых солей) возвращали в процесс вместо поташа. Накопление серосодержащих соединений калия в системе приводило, естественно, к повышению качества получаемого угля (данные соли известны в настоящее время как агенты химической активации). Получаемые медицинские угли (таблетированные) проявляли исключительную сорбционную активность в отношении метиленового голубого, достигающую 1 г/г при полном обесцвечивании 0,15 %-го водного раствора, тогда как технические угли (порошкообразные, гранулированные) сорбировали метиленовый голубой в количестве 300...350 мг/г.

Первые промышленные процессы по получению АУ из лигнинов, как и первые патенты (США – пат. 1358162, 1530536, 2216757, 300600, 2632738; Англия – пат. 835, 102608, 165778, 211886; Австрия – пат. 92554, 95315, 106230; Франция – пат. 425702, 513332, 537378; Германия – пат. 376271, 352127, 400461, 580227; Швейцария – пат. 75140, 97629; Финляндия – пат. 108069), основывались на термическом разложении АУ в режиме коксования в атмосфере парогазов (в режиме так

называемого восстановительного пиролиза) и применении метода химической активации, описанного выше. Их отличия заключались лишь в подготовке щелоков, использовании реагентов для проведения химической активации и режимов термической обработки, выщелачивании химикатов, но они не касались технологии пиролиза.

В 50–70-х годах возрос интерес к технологическим аспектам карбонизации. Наряду с уже известным восстановительным пиролизом появились принципиально новые технологические решения этого процесса: окислительный пиролиз и гидропиролиз. При этом решаются и вопросы регенерации варочных химикатов.

Впервые о возможности пиролиза щелоков в атмосфере окисляющих газов сообщил Говэн. Технология, разрабатываемая Говэном в Канадском исследовательском институте целлюлозы и бумаги с 1952 г., получила название AST-процесс (atomized suspension technique – техника распыленной суспензии), так как необходимым условием окислительного пиролиза является тонкое распыление щелока перед подачей в реактор. В 1958 г. эта технология была запатентована в Канаде (пат. 522789), в 1959 г. – в США (пат. 2889874).

Последние из известных нам публикаций по AST-способу посвящены исследованию условий получения АУ из щелоков от различных методов делигнификации, а также выяснению вопроса экономической целесообразности организации такого процесса. В результате экспериментального исследования было установлено, что АУ могут быть получены практически из всех щелоков, кроме щелоков на аммониевом основании. Из щелоков на натриевом основании получены АУ, которые при одном и том же выходе оказались значительно активнее углей из щелоков на магниевом и кальциевом основаниях. Причем угли из сульфатного щелока показали наиболее высокую сорбцию из растворов, в том числе из сточных вод целлюлозных предприятий.

Технология, разработанная в Канадском НИИ целлюлозы и бумаги, была запатентована в 1971 г. в Канаде (пат. 868884) и США (пат. 3595806). Однако прямых сведений о ее промышленном внедрении не обнаружено. По имеющимся косвенным данным патентуемая технология так и не вышла из стадии опытно-промышленных испытаний.

Последующее развитие идея распылительного пиролиза получила в Швеции. На основе проведенных экспериментальных исследований шведская фирма «СКА-Биллеруд» построила в 1968 г. на бисульфит-целлюлозном заводе в г. Ортвикен установку для «ударного» пиролиза. Особенность работы этой установки заключается в тонком распылении щелока в потоке газов от сжигания высокосернистого мазута. Доля мазута, подаваемого на сжигание, составляет 7...10 % от массы сухих веществ щелока. Воздух для сжигания подается в количестве, необходимом для поддержания температуры в реакторе на уровне 700...750 °С. Продолжительность пиролиза составляет около 2 с. Образовавшийся уголь в дальнейшем отделяли от газов, подвергали выщелачиванию и вновь подавали на сжигание. Таким образом, задача получения АУ в данном случае не ставилась, что характеризует способ

«СКА–Биллеруд» с худшей стороны по сравнению с АСТ-процессом. Впоследствии были разработаны схемы «ударного» пиролиза для регенерации сульфатного и нейтрально-сульфитного щелоков, а также для их совместной регенерации. Имеются сведения о распространении данной технологии.

Значительный интерес представляет получение АУ из отработанных сульфитных щелоков по технологии так называемого гидропиролиза, разработанной компанией «Сен-Реджес» (США) в 1968 г. По своей физической сущности гидропиролиз – это процесс полимеризации из раствора содержащихся в щелоке высокореакционных остатков лигнина под воздействием высоких температур и давления с образованием пространственно сшитых полимеров, превращающихся при нагреве в мелкодисперсный уголь.

Следует отметить, что идея гидропиролиза не нова. Впервые гидропиролиз был разработан и запатентован в 1943 г. в Германии применительно к натронным и сульфатным щелокам (пат. 742499). В соответствии с патентуемым способом щелоков нагревали до температуры, превышающей 380 °С, в аппарате под давлением до 40 МПа. Уголь, осевший в аппарате, после снятия давления и выпуска жидкой фазы собирали и активировали водяным паром или другим известным способом.

В дальнейшем экспериментальные исследования по гидропиролизу проводились Энквистом, Гессом и др. Технология, запатентованная компанией «Сен-Реджес», основывалась на предложениях Гесса. В соответствии с этой технологией наряду с регенерацией оснований проводят регенерацию серы, получают активные угли и целый ряд других продуктов, представляющих интерес для повышения экономических показателей производства.

Технология, предложенная Гессом, запатентована во многих развитых странах мира (США – пат. 3591449, 3717545, 3770574, 3832279, 3864205, 3944462; Англии – пат. 1407429, 1417388, 1457705; Франции – пат. 2203392, 2233430; Швеции – пат. 7407036-8, 7415927-8 и др.). Первые патентуемые Гессом совместно с компанией «Техасо Инс.» процессы были направлены на регенерацию варочных оснований из сульфитных щелоков, что вполне объяснимо. Действительно, при жидкофазном коксовании протекают два конкурирующих процесса: сшивка и полимеризация ВМС, содержащихся в щелоках; крекинг и разрушение этих соединений. В первом случае идет образование кокса, во втором – низкомолекулярных органических веществ. Кислая среда способствует полимеризации, щелочная – разрушению. Поэтому при коксовании сульфатных и других щелоков, имеющих щелочную реакцию, требуется проводить предварительную их обработку с целью снизить рН, что обычно осуществляется дымовыми газами от сжигания газов гидропиролиза. Гидропиролиз без подкисления сульфатных щелоков приводит к накоплению в растворе низкомолекулярных продуктов термодеструкции лигнина.

Большой объем исследований по модификации рассмотренного ранее процесса получения АУ из сульфитных и сульфатных щелоков путем сушки и прокаливания высушенного остатка выполнен в Японии. Экспериментально изучена возможность получения порошкообразных и гранулированных АУ из сульфитных щелоков. Исследована технология процесса, начиная от подготовки щелока к пиролизу и кончая производством АУ, а также влияние кислорода воздуха, подаваемого в реактор при коксовании. Детально рассмотрены вопросы качества получаемого угля, его пористой структуры и адсорбционной способности при очистке жидких сред. Сделан вывод, что основное назначение этих углей – очистка воды от растворенных органических примесей.

В соответствии с технологией, разработанной и запатентованной в Японии (пат. 48-38003, 48-89203, 53-29314), АУ на основе сульфитных щелоков получают для очистки именно сточных вод, образующихся при промывке целлюлозы. Как следует из приведенных патентов, при получении АУ целенаправленно используют активирующую способность химикатов, находящихся в отработанном щелоке. Одновременно с получением углеродных сорбентов при пиролизе щелоков наблюдается карбонизация оснований и их регенерация при промывке водой. Таким образом, процессы получения АУ при пиролизе щелоков на натриевом основании сопровождаются регенерацией оснований. В пат. 53-29314 предложена технология переработки не только сульфитных, но и сульфатных щелоков с получением АУ и регенерацией химикатов.

О технологии производства АУ, предназначенных для очистки стоков ЦБП, имеются и другие сообщения, в которых отмечено, что сточные воды после очистки активным углем, полученным из щелоков, имеют низкое содержание органических веществ, допускающее использование воды в технологических процессах. Активацию угля рекомендуется проводить водяным паром, CO_2 или их смесью.

Таким образом, отработанные щелока широко используются для получения АУ, пригодных для очистки сточных вод. Обычно процесс производства углей совмещается с регенерацией содержащихся в щелоке химикатов. Расширяется и набор химикатов, используемых для активации. Наряду с уже известными карбонатом и сульфатом натрия, представляющими интерес с точки зрения последующей регенерации оснований, применяют классические активаторы: фосфорную кислоту и хлористый цинк. Их использование не является новым при получении АУ из углеродсодержащих материалов с высоким содержанием летучих, в том числе и из щелоков (Швеция – пат. 895608). Новое – дополнительное введение в щелок хлорида кальция при хлорцинковой активации, что позволяет экономить основной реагент. Уголь при этом получается более высокого качества и, самое главное, облеγχается его обеззоливание (Япония – заявка 17408/68). Особенно это важно для переработки щелоков на кальциевом основании.

Процесс получения АУ с использованием хлорида кальция был запатентован в США (пат. 3971705). Одним из вариантов этого процесса является использование для активации одного хлорида кальция в сочетании с хлором, при этом получают АУ с 90 %-й осветляющей способностью по метиленовому голубому при выходе 38 %.

В нашей стране исследования, связанные с получением АУ из сульфитных щелоков на различных основаниях, проводились в ЦНИИБ под руководством Л. А. Мазитова. На основе этих исследований разработана оригинальная технология производства сверхпрочных гранулированных активных углей с высокими адсорбционными свойствами, отличающаяся использованием фурфурола для предварительной конденсации ароматических звеньев лигносульфонатов в пространственно сшитую матрицу, что увеличивает выход угля при последующих пиролизе и парогазовой активации.

На протяжении последних лет экспериментальные исследования, направленные на совершенствование существующих процессов термической переработки технических лигнинов, проводятся в АГТУ. Цель проводимых исследований – получение углеродных адсорбентов и регенерация химикатов с использованием уже имеющегося оборудования, традиционно применяемого для сжигания различных видов топлива, в том числе и щелоков. Предложено несколько технических решений, отличающихся активацией карбонизованных остатков от пиролиза щелоков. Одно из них является развитием широко известного метода парогазовой активации при условии совмещения пиролиза и активации в один процесс [14–16, 24]. На основании экспериментальных исследований сделаны следующие выводы:

подача водяного пара в реакционную зону при пиролизе технических лигносульфонатов (ЛСТ) на натриевом основании позволяет резко снизить в карбонизованном остатке содержание сульфида, тиосульфата и сульфата натрия в основном за счет увеличения выхода карбоната натрия;

первичная пористая структура активных углей формируется на стадии карбонизации ЛСТ, парогазовая обработка необходима для раскрытия образовавшихся пор и обеспечения доступа к ним молекул адсорбтивов;

соединения натрия, образующиеся при восстановлении сульфоксидов натрия, могут участвовать в топочимических процессах формирования микропор и резко активизируют газификацию углерода при активации;

в совмещенном процессе пиролиза-активации ЛСТ формируется развитая щелевидная пористая структура угля, включающая микропоры полушириной 0,50...0,64 нм с дисперсией 0,001 нм, мезо- и макропоры (супермикропоры отсутствуют);

на объем микро- и мезопор определяющее влияние оказывает продолжительность активации паром и термообработки карбонизованного остатка после активации;

размер микропор определяется почти исключительно температурой термообработки и увеличивается с повышением температуры, что связано с формированием надмолекулярной структуры угля;

дополнительная термообработка активированного паром карбонизованного остатка благоприятно сказывается на развитии внутренней поверхности, что напрямую связано с увеличением объема микропор и уменьшением размера мезопор;

температуру пиролиза-активации необходимо поддерживать на уровне 780...800 °С, продолжительность обработки паром 14...17 мин при общей продолжительности процесса 30...35 мин. Более продолжительная паровая обработка целесообразна с точки зрения образования и выхода активных содопродуктов. Перед подачей в реакционную зону водяного пара требуется 6...10-минутная карбонизация ЛСТ, необходимая для образования каталитически активных в процессах газификации карбоната, оксида и гидроксида натрия.

Полученные экспериментальные данные положены в основу разработанного в 1994 г. АП «Мосхимдрев» рабочего проекта пиролиза-активации ЛСТ для условий Соликамского ЦБК.

Наряду с традиционным направлением парогазовой активации в АГТУ разрабатывается принципиально новое направление термохимической активации технических лигнинов в составе щелоков с использованием в качестве реагентов-активаторов сульфата, карбоната и гидроксида натрия [4, 9, 10, 13, 17, 18, 23, 25, 28–33]. Как известно, указанные реагенты широко используются для приготовления делигнифицирующих растворов на разных стадиях их формирования.

Особый интерес представляют результаты, полученные при пиролизе сульфатного черного щелока в присутствии сульфата и гидроксида натрия. Известно, что сульфат натрия вводят в исходный щелок перед подачей его в СРК в количестве, необходимом для восполнения потерь натрия в технологическом процессе получения целлюлозы. Экспериментально доказано, что дозировка сульфата натрия 30 % и более (в расчете на сухие вещества черного щелока) позволяет организовать его регенерацию на 98...99 % при температуре 800...840 °С, что уменьшает содержание сульфат-ионов в составе зеленого щелока до следовых количеств. Нами показано, что при этом может быть попутно получен активный уголь в количестве 5...11 % от сухих веществ щелока с осветляющей способностью по метиленовому голубому 500...520 мг/г и сорбционной активностью по йоду 108...115 %. С учетом мировых цен на активные угли подобного класса и того, что расход Na_2SO_4 на сульфат-целлюлозных предприятиях составляет 70 кг/т целлюлозы, эквивалентная стоимость попутно получаемого угля будет равна 100...120 долларов США на каждую тонну основной продукции. Работы в данном направлении продолжаются и есть основания полагать, что будут найдены более благоприятные условия термической переработки технических лигнинов в составе щелоков методами пиролиза, позволяющие не только регенерировать основания, но и получать высокоценные на мировом рынке, однако неизвестные для специалистов ЦБП, углеродные

материалы, в том числе АУ. При этом нельзя рассматривать предлагаемый процесс как альтернативу СРК. Регенерация сульфата натрия до сульфида и карбоната натрия в СРК осуществляется также в режиме пиролиза, а вводимый в реакционную (восстановительную) зону кислород воздуха весьма нежелателен для регенерации.

Введение гидроксида натрия в реакционную зону при пиролизе щелоков позволяет еще больше повысить адсорбционные свойства получаемых АУ, отличающихся от выпускаемых промышленностью России развитой супермикropористой структурой [18, 23, 25]. Адсорбция метиленового голубого синтезируемыми в присутствии каустика АУ достигает по данным УПО «Сорбент» 780 мг/г, адсорбция йода – 220 %. Специалисты оценивают получаемые подобным образом угли как уникальные, не имеющие аналогов в классе порошкообразных углеродных адсорбентов. Балансовые расчеты показывают, что пиролиз лишь 1,5 % черного щелока, образующегося на сульфат-целлюлозных предприятиях, в присутствии каустика, используемого для приготовления делигнифицирующих растворов, позволит получать 5 кг АУ на каждую тонну целлюлозы с эквивалентной стоимостью не менее 25 долларов США. Почти весь вводимый в черный щелок каустик превращается при пиролизе в карбонат и гидроксид натрия, что позволяет регенерировать содопродукты в составе зеленого щелока, отмываемого от угля, по известной схеме.

Таким образом можно констатировать, что вывод из системы существующей регенерации в СРК незначительного количества черного щелока и осуществление процесса методом пиролиза позволит получать дополнительную нетрадиционную для ЦБП продукцию – АУ, стоимость которой в 40 раз превышает стоимость заключенного в ней теплового эквивалента. Вместо черного щелока можно использовать ЛСТ на натриевом основании, однако в данном случае возрастет сульфидность зеленого щелока, отмываемого из угля.

Активные угли, получаемые из гидролизного лигнина по классической двухстадийной схеме с последующей парогазовой активацией угля-сырца, отличаются низкими потребительскими свойствами, в основном, вследствие высокой их зольности (свыше 14 %). Совмещение процессов пиролиза и активации приводит к некоторому увеличению выхода конечного продукта в расчете на органические вещества лигнина и соответственному снижению зольности до 10...11 %, что делает их пригодными для очистки сточных вод ЦБП и гидролизных предприятий [1 – 3, 8, 9, 13]. Наиболее эффективной технологией производства АУ из гидролизного лигнина является пиролиз данных отходов в присутствии каустика. Как следует из данных [18, 23, 25], получаемые подобным образом углеродные адсорбенты отличаются высоким выходом (35...39 %), низкой зольностью (1,5...7,8 %) и высокими адсорбционными свойствами, сравнимыми со свойствами углей из щелоков. Недостаток данной технологии при реализации ее на гидролизных предприятиях

ях – отсутствие систем регенерации каустика, что приведет к увеличению инвестиционных и эксплуатационных затрат.

Совмещенный процесс пиролиза-активации шлам-лигнина с получением органо-минеральных адсорбентов также можно рассматривать как один из возможных путей его квалифицированной переработки. Несмотря на сравнительно невысокие осветляющие свойства получаемых адсорбентов в отношении метиленового голубого, их можно рекомендовать для очистки сточных вод и других целей [6, 7, 19–21]. С другой стороны, пиролиз шлам-лигнина можно рассматривать как эффективный метод его подготовки к последующей сернокислотной регенерации алюминия и получения таким образом сорбентов-коагулянтов для очистки сточных вод от ВМС и коллоидов. Как следует из наших экспериментальных данных, подтверждаемых независимыми исследованиями СПбГТУРП (И.В. Вольф, Ю.Н. Чернобережский и др.), кислотная регенерация алюминия наиболее легко протекает из науглероженного остатка от пиролиза шлам-лигнина, проведенного при температуре около 600 °С. Эффективность извлечения алюминия достигает 96 % при стехиометрическом расходе 15 %-й серной кислоты, если вести процесс при температуре нагрева смеси до 100...105 °С. Это наиболее высокая степень регенерации коагулянта в данных условиях по сравнению со всеми известными на настоящий момент процессами [1–3, 5–8, 11–13, 19–22, 26, 27].

На основании приведенной патентной информации, анализа экспериментальных исследований, проведенных под руководством автора, и имеющихся публикаций следует отметить, что пиролиз технических лигнинов является надежной альтернативой существующим процессам термической переработки в режиме сжигания, если ориентироваться на получение активных углей и других адсорбентов с регенерацией химикатов и выработкой тепла за счет сжигания парогазов в количестве 70...99 % теплового эквивалента, заключенного в лигнинах. Получаемые адсорбенты и другие углеродные материалы позволяют улучшить экономические показатели работы предприятий за счет квалифицированного и комплексного использования древесного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Богданович Н.И., Гельфанд Е.Д. Влияние условий получения угльных сорбентов из лигнина на сорбцию ими загрязнений из гидролизных стоков // Гидролизное производство: Научн.-техн. реф. сб. ВНИПИЭИ-леспром. - 1978. - № 2. - С. 3 - 4.
- [2]. Богданович Н.И., Гельфанд Е.Д. Получение углей из гидролизного лигнина в совмещенном процессе пиролиза-активации и их сорбционные свойства // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Термическая переработка древесины и ее компонентов». - Красноярск: СибТИ, 1979. - С. 45 - 48.
- [3]. Богданович Н.И., Гельфанд Е.Д., Рудометова Г.П. Влияние водяного пара на выход и свойства угля, получаемого при пиролизе лигнина // Лесохимия и подсочка: Науч.-техн. реф. сб. / ВНИ

ПИЭИлеспром. - 1977. - № 10. - С. 4 - 6. [4]. Богданович Н.И., Добеле Г.В. Нетрадиционные методы получения активных углей из технических лигнинов // Тез. докл. I Национального симпозиума «Синтез, исследование и использование адсорбентов». - М.: ИФХ РАН, 1994. - 54. [5]. Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Троицкая Р.М. Влияние условий регенерации коагулянта из зольных остатков от сжигания шлам-лигнина на очистку модельного стока // Химия и технология воды. - 1992. - № 3. - С. 199 - 204. [6]. Богданович Н.И., Лудников С.А. Изменение сорбционных свойств органо-минеральных адсорбентов при пиролизе шлам-лигнина в атмосфере водяного пара // Химия древесины. - 1987. - № 3. - С. 55 - 58. [7]. Богданович Н.И., Лудников С.А. Стабилизация систем биологической очистки сточных вод с помощью сорбента из шлам-лигнина // Лесн. журн. - 1989. - № 3. - С. 126 - 128. - (Изв. высш. учеб. заведений). [8]. Богданович Н.И. Пиролиз вторичных отходов химической переработки древесины // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Совершенствование термических методов переработки древесного сырья». - Свердловск: УЛТИ, 1985. - С. [9]. Богданович Н.И. Пиролитические методы переработки углеродсодержащих отходов ЦБП в вопросах охраны окружающей среды // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Комплексные проблемы охраны и рациональное использование водных ресурсов Европейского Севера». - Архангельск: Географ. общ-во СССР, 1988. - С. 95 - 98. [10]. Богданович Н.И. Применение методов пиролиза для охраны окружающей среды // Бум. пром-сть. - 1989. - № 10. - С. 22 - 23. [11]. Богданович Н.И., Троицкая Р.М., Кузнецова Л.Н. Регенерация коагулянта из зольных остатков от сжигания шлам-лигнина // Химия и технология воды. - 1991. - № 2. - С. 32 - 34. [12]. Богданович Н.И., Троицкая Р.М. Регенерация сульфата алюминия из алюминийсодержащих отходов // Обзор. информ. - М.: ВНИПИЭИлеспрома, 1991. - 48 с. [13]. Богданович Н.И. Утилизация отходов химической переработки древесины с получением высокоэффективных адсорбентов // Проблемы использования вторичных ресурсов и рациональное применение отходов в целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей и лесохимической промышленности. - М.: НТИ Бумдревпрома, 1993. - С. 52 - 53. [14]. Богданович Н.И., Цапина С.А., Кузнецова Л.Н. Пиролиз технических лигнинов с получением углеродных адсорбентов и регенерацией химикатов // Тез. докл. II Российского совещания «Лесохимия и органический синтез». - Сыктывкар: Коми НЦ РАН, 1996. - С. 115. [15]. Богданович Н.И., Цапина С.А. Пиролиз-активация сульфитного щелока на натриевом основании в атмосфере водяного пара // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: Сб. науч. тр. АГТУ. - Архангельск: РИО АГТУ, 1996. - Вып. 1. - С. 76 - 84. [16]. Богданович Н.И., Цапина С.А. Совмещенный процесс пиролиза-активации технических лигносульфонатов в среде водяного пара // Лесн. журн. - 1996. - № 6. - С. 101 - 110. - (Изв. высш. учеб. заведений). [17]. Богданович Н.И., Черноусов Ю.И. Сорбенты для очистки сточных вод ЦБП на основе отходов переработки древесины // Обзор. инф. ВНИПИЭИлеспром. - М., 1989. - 44 с. [18]. Гистерезис низкого давления и адсорбционная стабилизация микропористой структуры активных углей / А.А. Фомкин, А.А. Сеницын, Н.И. Богданович и др. // Тез. докл. II Национального симпозиума «Синтез, исследование и использование адсорбентов». - М.: ИФХ РАН, 1995. - С. 39. [19]. Лудников С.А.,

Богданович Н.И., Богомолов Б.Д. Получение сорбентов из шлам-лигнина в совмещенном процессе пиролиза-активации для очистки сточных вод // Лесохимия и подсоска: Науч.-техн. реф. сб. / ВНИПИЭИлеспром. - 1983. - № 2. - С. 8 - 9. [20]. Лудников С.А., Богданович Н.И., Богомолов Б.Д. Элементсодержащие углеродные адсорбенты из сульфатного лигнина, осажденного гидроксидами алюминия из аммиачного раствора // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Углеродные материалы на основе древесины, целлюлозы и технических лигнинов». - Барнаул: АлтГУ, 1983. - С. 21 - 23. [21]. Лудников С.А., Богданович Н.И. Влияние гидроксидов алюминия на кинетику окислительного пиролиза лигнина // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Термическая переработка древесины и ее компонентов». - Красноярск: СибТИ, 1988. - С. 15 - 16. [22]. Решение проблемы коагулянта для физико-химической очистки сточных вод / С.В. Никитин, Т.В. Дергунова, Р.М. Троицкая, Н.И. Богданович // Тез. докл. Российской науч.-практ. конф. «Организация комплексных мероприятий природоохранной деятельности на предприятиях». - СПб: СПб ГТУРП, 1993. - С. 71 - 72. [23]. Синтез углеродных супермикропористых адсорбентов на основе технических лигнинов / Н.И. Богданович, С.А. Цаплина, Л.Н. Кузнецова и др. // Сб. науч. тр. VIII Межд. конф. «Теория и практика адсорбционных процессов». - М.: ИФХ РАН, 1997. - С. 247 - 249. [24]. Совмещенный процесс пиролиза-активации технических лигносульфонатов с получением углеродных адсорбентов / Н.И. Богданович, С.А. Цаплина, Л.Н. Кузнецова, Г.В. Добеле // Тез. докл. II Национального симпозиума «Синтез, исследование и использование адсорбентов». - М.: ИВХ РАН, 1995. - С. 19. [25]. Термохимическая активация технических лигнинов с получением порошкообразных активных углей и регенерацией химикатов / Н.И. Богданович, Г.В. Добеле, Л.Н. Кузнецова, С.А. Цаплина // Тез. докл. II Национального симпозиума «Синтез, исследование и использование адсорбентов». - М.: ИФХ РАН, 1995. - С. 36. [26]. Троицкая Р.М., Богданович Н.И. Регенерация алюминийсодержащего коагулянта при доочистке сточных вод // Водоснабжение и санитарная техника. - 1992. - № 7. - С. 21 - 22. [27]. Троицкая Р.М., Черноусов Ю.И., Богданович Н.И. Регенерация сульфата алюминия из зольных остатков от сжигания шлам-лигнина // Химия и технология воды. - 1986. - № 3. - С. 259 - 261. [28]. Углеродные адсорбенты на основе окисленных лигносульфонатов / Н.И. Богданович, Г.В. Добеле, Л.Н. Кузнецова и др. // Тез. докл. III Национального симпозиума «Теоретические основы сорбционных процессов». - 1997. - С. 45. [29]. Углеродные сорбенты на основе отходов целлюлозно-бумажных производств / Н.И. Богданович, Г.В. Добеле, Т.Н. Дижбите, Г.М. Тельшева // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Адсорбционные процессы в решении проблемы защиты окружающей среды». - Рига: ЛатвАН, 1991. - С. 13 - 14. [30]. Цаплина С.А., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н. Влияние условий пиролиза окисленных лигносульфонатов на формирование адсорбционных свойств активных углей // Сб. научн. тр. АГТУ: «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». - Архангельск: РИО АГТУ, 1997. - Вып. III. - С. 76 - 82. [31]. Lignin activated carbons / G. Dobelev, N. Bogdanovich, G. Telysheva, T. Osadshaja // In: «Biomass for energy and industry». - Ed. D. O. Hall, G. Grassi; Ponte Press,