

УДК 661.183.2

АКТИВНЫЕ УГЛИ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СОЛОМЫ РАПСА

© *К.А. Хвиюзова^{1*}, Н.И. Богданович¹, Н.Л. Воропаева², В.В. Карпачев²*

¹ *Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, ул. Набережная Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия), e-mail: kristinaromanenko@yandex.ru*

² *Всероссийский научно-исследовательский институт рапса, Боевой проезд, 26, Липецк, 398037 (Россия)*

Наличие огромного количества отходов растительного происхождения, в том числе ежегодно возобновляемых, представляет высокий инновационный ресурс для получения разнообразной полезной продукции большой и малотоннажной химии. Переработка соломы сельскохозяйственных культур в активные угли (АУ), которые с успехом применяются в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, – одно из возможных направлений использования отходов агропромышленного комплекса (АПК) для получения новых функциональных материалов со специфическими свойствами. В работе представлены исследования по изучению физико-химических свойств и структурных характеристик активных углей, полученных на основе соломы рапса, и рассмотрены перспективы их применения для решения важнейших задач АПК. Исследовано влияние температуры термохимической активации (650–750 °С) на характеристики пористой структуры адсорбентов. Характеристики рассчитаны на основании изотерм низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции азота. Получены температурные зависимости величин удельной поверхности, суммарного объема пор, объема микропор. Установлено, что КОН промотирует развитие поверхности и формирование пористой системы во всем температурном интервале.

Ключевые слова: уголь активный, солома рапса, активация термохимическая.

Часть исследований проведена в рамках задания на выполнение НИР 0634-2014-0016 «Разработать инновационную технологию получения новых функциональных (нано)материалов для АПК из ежегодно возобновляемых сельскохозяйственных отходов масличных капустных культур».

Введение

Наращивание темпов экономического развития в различных сферах деятельности человечества привело к тому, что крайне обострилась проблема использования и утилизации образующихся отходов [1]. В частности, крайне нерационально используются углеродсодержащие растительные сельскохозяйственные ежегодно возобновляемые отходы, в том числе и солома, а также другие побочные продукты растениеводства, которые, несомненно, являются источником получения новой ценной продукции малотоннажной химии с комплексом полезных свойств. Причем, как известно, количество ежегодных растительных сельхозостатков в несколько раз превосходит долю целевой выращенной продукции [2].

Хвиюзова Кристина Александровна – аспирант,
e-mail: kristinaromanenko@yandex.ru

Богданович Николай Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств,
e-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

Воропаева Надежда Леонидовна – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник,
e-mail: bionanotex_1@mail.ru

Карпачев Владимир Владимирович – доктор сельскохозяйственных наук, e-mail: bionanotex_1@mail.ru

Анализ ресурсного потенциала вторичного сырья, его состава и использования дал возможность провести ранжирование этих сырьевых ресурсов и выявить наиболее перспективные направления использования (ранжирование по следующим показателям: степень полноты использования, многотоннажность, содержание в них полезных компонентов и др.). Вовлечение в народнохозяйственный

* Автор, с которым следует вести переписку.

оборот вторичного сырья осуществляется по следующим основным направлениям: в отраслях пищевой промышленности – для выработки дополнительной продукции пищевого, кормового и технического назначения или в качестве дополнительных компонентов к ней; в сельском хозяйстве – в виде кормов для скота, птицы, а также в виде удобрений и для «снятия пестицидной нагрузки» с экосистем за счет избыточного использования разнообразных, часто достаточно токсичных химических средств защиты растений, при возделывании различных сельскохозяйственных культур; в ряде других отраслей народного хозяйства (химической, фармацевтической и др.) – в качестве сырья или компонентов для получения особо ценной продукции.

Цель нашей работы – получение углеродных адсорбентов на основе переработки углеродсодержащих растительных сельскохозяйственных ежегодно возобновляемых отходов (соломы рапса) методом термохимической активации. Как известно, рапс – культура будущего [2, 3]. Из сельскохозяйственной он превращается в культуру стратегическую, позволяющую получать не только продукты питания (рапсовое масло занимает третье место в мире по объемам производства), корма для животных, но и возобновляемое техническое сырье. Благодаря созданию высокоурожайных сортов ярового и озимого рапса стали возможны динамическое расширение посевных площадей рапса, а также стремительный рост производства рапсового масла, что, естественно, сопряжено с возникновением ежегодно в огромных количествах растительных отходов (соломы), которые не бывают востребованы для других целей.

Экспериментальная часть

С учетом современных новаций, наработку активных углей (АУ) и оценку их сорбционных свойств целесообразно проводить методом планирования эксперимента [4]. При этом активные угли, полученные из соломы рапса, могут использоваться по традиционным направлениям, характерным для применения данного продукта, а также в качестве эффективных средств с детоксикационной активностью, в том числе и для «санации» (рекультивации) сельхозугодий, которые, к сожалению, из-за избыточного использования пестицидов часто становятся непригодными для выращивания диетической продукции, которой в настоящее время во всем мире придается особое значение. Подобное направление использования АУ интересно в том плане, что сырьевой материал, являющийся по существу «балластным» ресурсом, превращается в продукт, который будет способствовать восстановлению и повышению продуктивности земельных угодий [5–17]. Для оценки влияния каждого из факторов, определяющих протекание изучаемого процесса, на выход и свойства АУ, в данном исследовании реализован центральный композиционный ротатабельный униформ – план второго порядка [4]. Среди технологических параметров, влияющих на характеристики АУ, являются: температура термохимической активации ($T_{ТХА}$, °С), продолжительность процесса (τ , мин) и расход сухого гидроксида натрия на грамм угля (D , г/г). Уровни факторов представлены в таблице 1.

Экспериментальное исследование проводили с температурной предобработкой сырья. Для этого солому измельчали до размера частиц менее 40 мм, загружали в стальную реторту, которую закрывали крышкой с отводами и помещали в заранее разогретую до температуры 400 °С электропечь. Реторту выдерживали при конечной температуре карбонизации в течение 90 мин. После завершения процесса карбонизации реторту охлаждали до комнатной температуры, выгружали уголь-сырец, определяли выход продукта. Затем процесс переводили в режим активации. Для этого полученный уголь-сырец смешивали в определенном соотношении с насыщенным водным раствором гидроксида натрия и подвергали термической обработке. После завершения активации реторту охлаждали до комнатной температуры, выгружали реакционную массу, отмывали дистиллированной водой от натриевых оснований. По окончании отмывок уголь обрабатывали 0.5 н раствором соляной кислоты для снижения его зольности. После кислотной отмывки определяли адсорбционные свойства и другие физико-химические показатели АУ, которые представлены в таблице 2.

Таблица 1. Уровни факторов термохимической обработки соломы рапса в присутствии активирующего агента

Переменные факторы	Уровни факторов и интервалы варьирования					
	Шаг варьирования, λ	Интервалы варьирования, λ				
		-1.682 ($-\alpha$)	-1	0	1	1.682 (α)
$T_{ТХА}$, °С	30	650	670	700	730	750
τ , мин	25	23	40	65	90	107
D , г/г	0.20	1.16	1.30	1.50	1.70	1.84

Таблица 2. Характеристики активных углей

№ п/п	Выход от а.с.с*., %	Йодное число, мг/г	Осветляющая способность по метиленовому голубому, мг/г	Удельная поверхность (S _{уд.}), м ² /г		Объем пор (V пор), см ³ /г	
				Общая	Мезопор	Общий (V _Σ)	Микропор (V _{ми.})
1	24	1776	747	2092	304	1.3	1.0
2	38	2024	744	2305	379	1.4	1.0
3	34	2091	742	2553	603	1.5	1.1
4	25	1832	742	2573	1175	1.6	0.9
5	33	1773	740	2215	423	1.3	1.0
6	27	1711	739	3838	2536	2.5	1.4
7	28	1712	739	2585	870	1.6	1.0
8	21	1709	565	2599	585	1.6	1.3
9	27	2021	738	2412	937	1.5	1.0
10	43	1586	589	1233	163	0.7	0.6
11	68	1080	415	503	61	0.3	0.3
12	27	2028	742	2372	1188	1.5	0.9
13	38	1965	726	1763	342	1.1	0.8
14	24	1965	741	2709	1409	1.7	1.0
15	31	2032	744	2698	935	1.6	1.1
16	28	2157	691	3192	1636	2.0	1.1
17	29	2038	742	2946	1243	1.8	1.2
18	32	1773	740	2805	454	1.7	1.3
19	37	1709	734	2686	542	1.6	1.2
20	31	1780	740	2560	846	1.5	1.1

* – Выход от абсолютно сухого сырья, %.

Выход активного угля рассчитывали в расчете на сухую массу исходного сырья по следующей формуле:

$$B = \frac{M_{AV}}{M_c \left(1 - \frac{W_c}{100}\right)},$$

где M_{AV} – выход активного угля, г; M_c – масса исходного материала, г; W_c – влажность исходного сырья, %.

Определение йодного числа (A_И) проводили по ГОСТ 33618-2015. Для установления осветляющей способности по метиленовому голубому (A_{МГ}) использовали ГОСТ 4453-74 при условии, что объем раствора индикатора, взятый для обработки активированным углем, составлял 50 мл вместо 25. Методика основана на фотоколориметрическом определении светопропускания раствора метиленового голубого до и после обработки углем. Оптическую плотность приготовленных растворов измеряли на сканирующем спектрофотометре UNICO (UNICO, США).

Для характеристики поверхности и пористой структуры адсорбентов ключевое значение имеют такие параметры, как удельная поверхность, размер и объем пор. Эти параметры могут быть получены в эксперименте по сорбции газов, которые дают более полную информацию об образцах адсорбентов [18].

Для практической реализации данной методики наиболее широко используются сорбционные волнометрические (измерение объема) анализаторы, основанные на методе низкотемпературной адсорбции азота [18]. Суть метода состоит в анализе сорбции газа твердым телом при постоянной криогенной температуре и постепенном повышении давления. Перед началом эксперимента должна быть определена масса абсолютно чистого образца с точностью до ±0.001 г. Поэтому для удаления влаги и прочих загрязнителей образец нагревается и помещается в вакуум. Дегазация образца производится легко и практически полностью в автоматическом режиме в 2 стадии: нагрев образца до заданной температуры и создание вакуума в пробирке; выдерживание образца в условиях дегазации в течение заданного времени.

После очистки в ячейку с образцом подается небольшое количество газа-адсорбата, молекулы которого конденсируются на поверхности образца, постепенно образуя монослой. По количеству газа, ушедшего на образование монослоя, зная поперечное сечение его молекул и массу образца, можно судить о величине удельной поверхности этого материала.

Для расчетов удельной поверхности использовали [18] уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ:

$$\frac{1}{(a(P_0/P)-1)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} (P/P_0), \quad (1)$$

где P – давление газа; P_0 – давление его насыщенных паров; a – величина адсорбции; a_m – предельная адсорбция; C – константа ВЕТ, характеризующая взаимодействие адсорбент/адсорбат.

Для определения распределения пор по размерам можно использовать метод сравнения t -распределений для пористых тел с непористыми аналогами, для которых оно будет иметь вид прямой, наклон которой соответствует удельной поверхности. Если метод используется для микропористых адсорбентов, то в начальной области относительных давлений зависимость количества адсорбированного вещества, удельной поверхности пор и толщины адсорбированного слоя t может быть представлена соотношениями:

$$\frac{\text{Адсорбированный объем}}{\text{Поверхность}} = \text{Толщина адсорбированного слоя } t$$

и t – распределение остается линейным.

Для описания пористой структуры содержащей микро- и супермикропоры, используется уравнение [19]:

$$W = W01 \exp[-(A/E01)^2] + W02 \exp[-(A/E02)^2], \quad (2)$$

где $W01$ – предельный объем адсорбционного пространства микропор; $E01$ – характеристическая энергия адсорбции в микропорах стандартного пара; $W02$ и $E02$ – объем супермикропор и характеристическая энергия соответственно.

В настоящей работе исследование пористой структуры полученных адсорбентов проводили на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Анализатор включает в себя две независимые вакуумные системы: одна – для подготовки образцов, а вторая – для их анализа [20, 21].

Обсуждение результатов

Выходные параметры, приведенные в таблице 2, были использованы для расчета коэффициентов уравнений регрессии. Уравнения регрессии со значимыми коэффициентами проверялись на адекватность экспериментальными данными по критерию Фишера при уровне значимости $\alpha=0.05$ и использовались для построения поверхностей отклика, связывающих изменение этих параметров с условиями получения АУ [4].

Как следует из рисунка 1, на выход АУ основное влияние оказывает продолжительность термохимической активации. Причем выход готового продукта изменяется от 21 до 38% от массы абсолютно сухого сырья.

Следует особо отметить, что йодное число и осветляющая способность по МГ полученных адсорбентов (рис. 2) в 3 и более раз превышает требования, предъявляемые к промышленно выпускаемому АУ подобного класса, синтезируемыми методом парогазовой активации [22]. Как следует из рисунка 2, сорбция I_2 достигает 2157 мг/г (215.7%), A_{MG} – 747 мг/г.

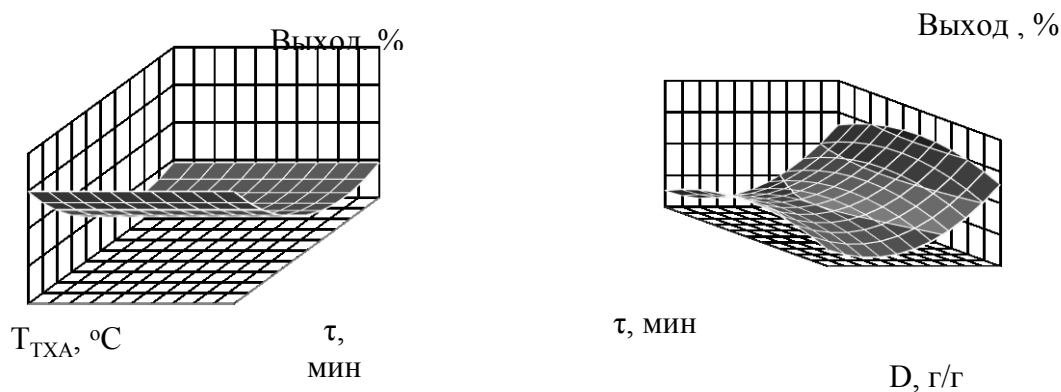


Рис. 1. Влияние условий получения АУ на их выход

При этом основное положительное влияние на сорбцию АУ оказывает продолжительность активации. С повышением температуры термохимической активации сорбционные свойства АУ несколько снижаются, а значит, ее необходимо поддерживать при промышленной реализации процесса на нижнем уровне (650 °С), что является экономически выгодным с точки зрения энергозатрат. Дозировка реагента в заданных интервалах варьирования практически не оказывает влияние на свойства получаемых АУ. Следовательно, ее также можно поддерживать на минимальном уровне, что является также чрезвычайно важным с экономической точки зрения. Не исключается и то, что дозировку можно снизить, однако для этого потребуются дополнительные исследования.

Как следует из результатов, представленных на графиках (рис. 3, 4), снижение температуры термохимической обработки соломы рапса практически не оказывает влияния на формирование пористой структуры АУ. При продолжительности процесса 80 мин наблюдается четкий оптимум, а дальнейшее увеличение продолжительности активации оказывает отрицательное влияние на формирование пористой структуры.

Важно отметить, что основное положительное влияние на формирование удельной поверхности АУ также оказывает продолжительность активации. Повышение температуры термохимической активации в заданных интервалах варьирования опять же практически не оказывает влияния на формирование удельной поверхности АУ. При этом наблюдается интересная взаимосвязь влияния дозировки активирующего агента и продолжительности процесса на формирование поверхности мезопор АУ. Так, при низкой дозировке с повышением продолжительности процесса удельная поверхность АУ резко возрастает до 2500 м²/г и, наоборот, при высокой дозировке с повышением продолжительности активации значение формирующейся площади удельной поверхности АУ резко снижается. Объяснение данному феномену нами пока не найдено.

Известно, что активные угли с высоким объемом микропор характеризуются наиболее развитой удельной поверхностью. Микропоры имеют высокое соотношение удельной поверхности к объему и, следовательно, вносят наибольший вклад в значение удельной поверхности активных углей. Размер микропор сопоставим с размером молекул и играет важную роль в селективности адсорбции, так как ограничивает диффузию и обеспечивает эффект молекулярного сита.

В этой связи представляло интерес определить наличие взаимосвязи адсорбционных свойств с параметрами пористой структуры, а именно с объемом пор и удельной поверхностью (рис. 5).

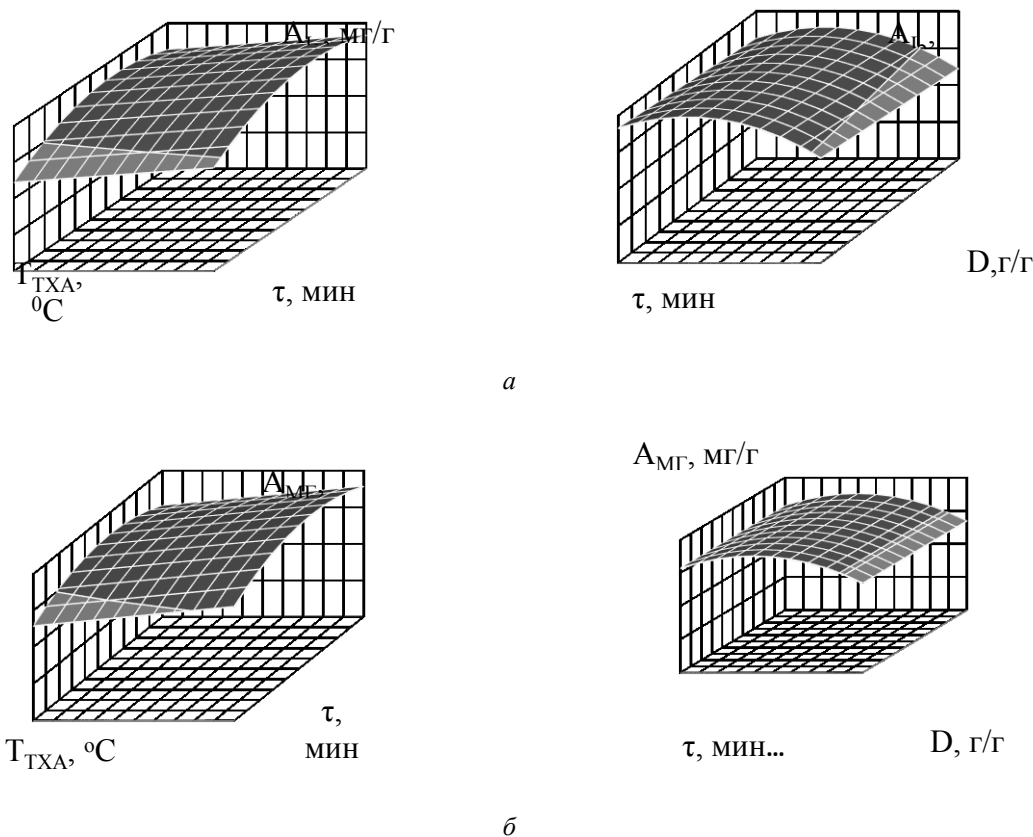


Рис. 2. Влияние условий получения АУ на: а – йодное число (I_2); б – осветляющую способность по метиленовому голубому

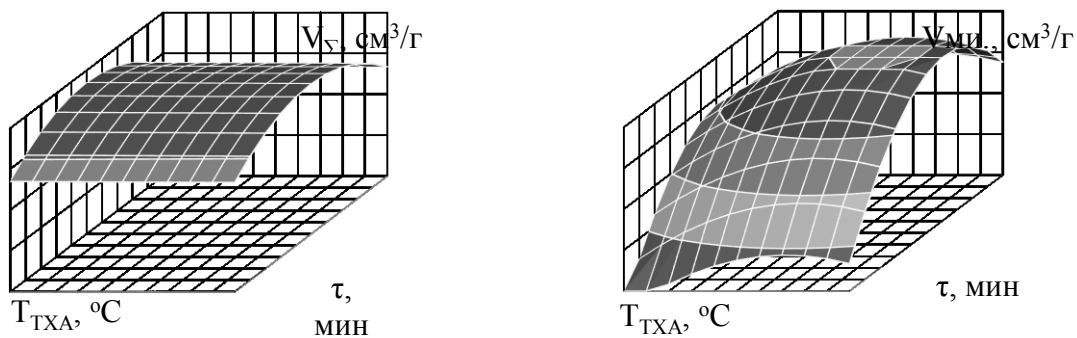


Рис. 3. Влияние условий получения АУ на объем пор

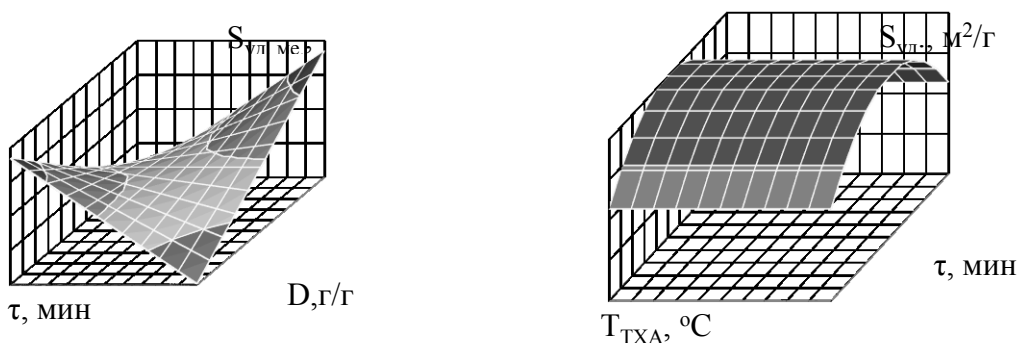


Рис. 4. Влияние условий получения АУ на формирование их удельной поверхности

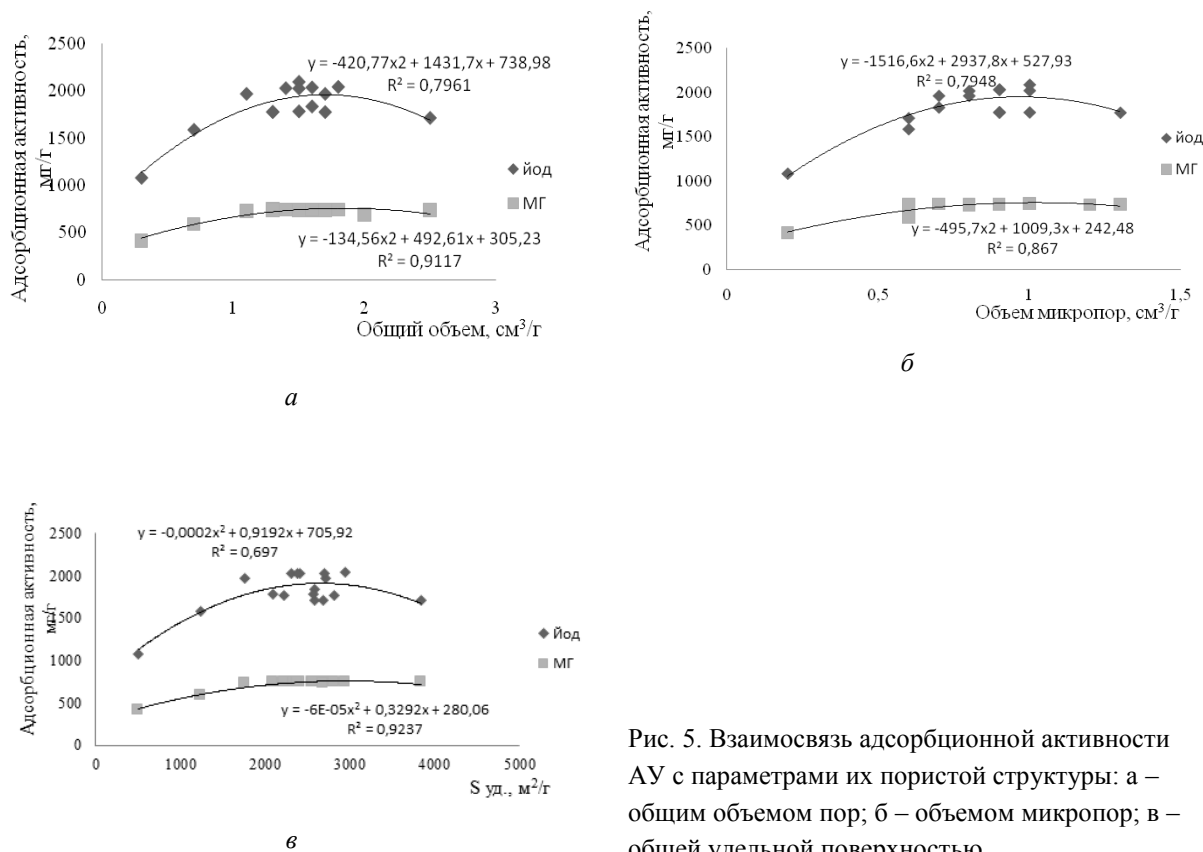


Рис. 5. Взаимосвязь адсорбционной активности АУ с параметрами их пористой структуры: а – общим объемом пор; б – объемом микропор; в – общей удельной поверхностью

Из рисунка 5 достаточно убедительно следует, что адсорбционные свойства АУ как по метиленовому голубому, так и по йоду зависят от общей удельной поверхности, а также от общего объема пор и объема микропор. Зависимости не являются линейными, что свидетельствует о несколько более сложной корреляции указанных параметров между собой. Коэффициент парной аппроксимации (R^2) превышает значение 0.5 при уровне значимости 0.05 (5%). Приведенные уравнения в последующем можно использовать для прогнозирования адсорбционных свойств АУ в зависимости от параметров пористой структуры без проведения специального экспериментального исследования. С другой стороны, именно адсорбционные свойства по указанным адсорбтивам во многом определяют их способность извлекать и аккумулировать разнообразные токсические вещества из различных сред, что позволяет прогнозировать возможные сферы применения активных углей, получаемых с использованием планирования эксперимента.

Принимая во внимание, что проблема загрязнения земель сельскохозяйственного назначения в России и других развивающихся странах стоит очень остро, проведены лабораторные, вегетационные и полевые испытания полученных активных углей в угледсорбционной детоксикации почв от остаточных количеств различных пестицидов и продуктов их полураспада, а также в качестве матриц-носителей с детоксикационной активностью при предпосевной обработке семян [12–16].

Определение эффективности полученных АУ непосредственно при детоксикации почв от остатков применяемых пестицидов и продуктов их полураспада предварительно осуществлено в модельных опытах. Опыты проводили в лаборатории искусственного климата (ЛИК) в ФГБНУ ВНИИ фитопатологии по соответствующей методике [15].

В качестве пестицида, слабо деградирующего в почве, в данном опыте использовали гербицид Зингер, смачивающийся порошок, содержащий 600 г/кг метсульфурон-метила (СП, 60% метсульфурон-метила) с нормой применения 1.0 г/га. Выбор этого токсичного «загрязнителя» почвы обоснован тем, что это – один из эффективнейших гербицидов последнего поколения, относящийся к гербицидам класса сульфонилмочевин, с уникальной физиологической активностью, широко применяющийся в сельском хозяйстве Российской Федерации для борьбы с сорняками в посевах различных сельскохозяйственных культур, но сохраняющийся в течение длительного периода в почве до полного разложения. К сожалению, к остаточным количествам гербицида Зингер, СП в почве и продуктам его полураспада очень чувствительны некоторые овощные, масличные, в том числе капустные (рапс), и другие двудольные культуры, которые либо плохо развиваются, либо вообще погибают при возделывании на таких сельхозугодьях.

В качестве тест-растений в данном опыте испытывали яровой рапс сорта Ратник [3]. В качестве детоксиканта гербицида Зингер, СП использовали активные угли, полученные термохимической активацией, вносимые в почву в дозах 200 и 100 кг/га. Контролем служили образцы почвы, не обработанные гербицидом и активным углем. В опыте были также заложены варианты, где в почву вносились только гербицид и только активный уголь.

При анализе полученных данных сравнительных испытаний активных углей АУ в дозах 100 и 200 кг/га, полученных переработкой первичных растительных сельскохозяйственных отходов масличных капустных культур (рапса) с помощью метода термохимической активации, по снятию пестицидной (в частности, гербицидной) нагрузки на примере гербицида Зингер, СП на тест-растениях ярового рапса выявлено, что полученные активные угли оказались эффективными при обеих дозах внесения (16,7 и 22,2% в дозах 100 и 200 кг/га соответственно). При этом все испытанные АУ в дозе 200 кг/га способствовали стимулированию роста тест-растений рапса сорта Ратник в вариантах без внесения гербицида Зингер, СП на 27,8%. При проведении полевых испытаний полученных активных углей в качестве матриц-носителей с детоксикационной активностью при предпосевной обработке семян прибавка урожая составила 24,60%. Следовательно, полученные физико-химические характеристики АУ позволяют рекомендовать их в качестве перспективных материалов с наноструктурной организацией для реабилитации почв от остаточных количеств пестицидов и других детоксикационных процессов в АПК [22].

Выводы

Таким образом, методом термохимической активации с использованием планирования эксперимента получены активные угли на основе переработки растительного сырья – углеродсодержащих сельскохозяйственных ежегодно возобновляемых отходов, в частности, соломы рапса как одной из возможных альтернатив утилизации невостребованных для других целей сельхозостатков. Показано влияние технологических параметров

(температуры термохимической активации, продолжительности процесса и дозировки активирующего агента) на характеристики полученных АУ. Выявлено, что адсорбционные свойства полученных АУ по йоду и метиленовому голубому в 3 раза и более превышают требования, предъявляемые к промышленно выпускаемым АУ подобного класса, синтезируемым методом парогазовой активации. Положительное влияние на сорбцию АУ оказывает продолжительность активации. С повышением температуры термохимической активации сорбция АУ несколько снижается, а значит, ее необходимо поддерживать при промышленной реализации процесса на нижнем уровне (650 °С), что является экономически выгодным. Дозировка реагента в заданных интервалах варьирования практически не оказывает влияние на свойства получаемых АУ и поэтому ее можно поддерживать на минимальном уровне, что является также чрезвычайно важным с экономической точки зрения. Показано положительное влияние на формирование площади удельной поверхности АУ продолжительности активации. Повышение температуры термохимической активации в изученных интервалах варьирования практически не оказывает влияния на формирование площади удельной поверхности АУ. Выявлена неоднозначная взаимосвязь влияния дозировки активирующего агента и продолжительности процесса на формирование поверхности мезопор АУ. Так, при низкой дозировке с повышением продолжительности процесса удельная поверхность резко возрастает до 2500 м²/г и, наоборот, при высокой дозировке с повышением продолжительности активации значение площади формирующейся удельной поверхности резко снижается. Показано, что адсорбционные свойства как по метиленовому голубому, так и по йоду зависят от общей удельной поверхности, а также от общего объема пор и объема микропор АУ, однако эти зависимости не являются линейными, что свидетельствует о несколько более сложной корреляции указанных параметров между собой. Оценена эффективность полученных АУ в детоксикационных технологиях АПК. Выявлено в лабораторных, вегетационных и полевых опытах, что использование АУ способствует активизации ростовых процессов и прибавке урожая рапса на 24.60%.

Список литературы

1. Черепко В.М., Алешина Е. и др. Переработка и утилизация отходов производства и потребления: указатель лит. Липецк, 2017. 156 с.
2. Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Карпачев В.В. Рапсовая солома как сырье для получения активных углей // Кормопроизводство. 2014. №1. С. 41–43.
3. Карпачев В.В. Рапс яровой. Липецк, 2008. 236 с.
4. Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Третьяков С.И., Жабин В.И. Планирование эксперимента в примерах и расчетах. Архангельск, 2010. 126 с.
5. Воропаева Н.Л., Богданович Н.И., Романенко К.А., Мухин В.М., Корельская Ю.С., Анциферова Д.С. Нанопористые углеродные материалы на основе отходов растениеводства // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы симпозиума. М., 2017. С. 78–80.
6. Мухин В.М., Курилкин А.А., Воропаева Н.Л., Лексюкова К.В., Учанов П.В. Место активных углей в экологии и экономике, новые технологии их производства // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. №3. С. 346–353.
7. Воропаева Н.Л., Богданович Н.И., Хвиузова (Романенко) К.А. Новые наноматериалы, полученные из соломы масляничных капустных культур // Единство и идентичность науки: проблемы и пути решения. Сборник статей по итогам Международной научно-практической конференции. Уфа, 2018. С. 31–33.
8. Mukhin V.M., Voropaeva N.L., Tkachev A.G., Bogdanovich N.I., Spiridonov Ju.Ja. Vegetable waste as perspective raw materials for the production of carbon // Inzynieria Mineralna. 2016. Vol. 17. N2. Pp. 241–245.
9. Богданович Н.И., Воропаева Н.Л., Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я., Карпачев В.В., Глинушкин А.П., Зеленков В.Н., Романенко (Хвиузова) К.А. Активные угли, полученные методом термохимической активации из растительных сельхозостатков рапса // Сборник научных трудов РАЕН. Белгород, 2018. С. 138–151.
10. Kishibayev K.K., Kabulov A.T., Tokpayev R.R., Atchabarova A.A., Yefremov S.A., Voropaeva N.L., Nechipurenko S.V., Nauryzbayev M.K., Tasibekov K.H.S. Activated carbons from the compressed plant materials (coconut 151shell) and copolymers of furfural // Inzynieria Mineralna. 2016. Vol. 17(1). Pp. 181–188.
11. Voropaeva N., Mukhin V., Bogdanovich N., Gorshkova E., Gorshkov V., Konovalova A., Kharlamov S., Karpachev V. The technology of Helianthus tuberosus agricultural residues processing to obtain activated carbons // Inzynieria Mineralna. 2015. N2. Pp. 237–241.
12. Spiridonov J.J., Mukhin V.M., Karpachev V.V., Gorshkov V.I., Gorshkova E. K., Voropaeva N.L., Shachenev N.V., Figovsky O.L. Soil Detoxication by the Means of Activated Carbon in Breeding Process // International Letters of Natural Sciences. 2017. Vol. 62. Pp. 28–34.
13. Воропаева Н.Л., Мухин В.М., Богданович Н.И., Спиридонов Ю.Я. Ежегодно возобновляемые растительные углеродсодержащие отходы - перспективное сырье для получения новых функциональных (нано)материалов различного назначения // Повышение эффективности селекции, семеноводства и технологии возделывания

- рапса и других масличных капустных культур: сборник научных докладов на международном координационном совещании по рапсу. Елец, 2016. С. 194–204.
14. Спиридонов Ю.Я., Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Богданович Н.И. Угледсорбционная детоксикация почв, загрязненных остатками пестицидов // Современные проблемы гербологии и оздоровления почв: Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 85-летию со дня рождения Д.И. Чканикова. Большие Вяземы, 2016. С. 336–341.
 15. Спиридонов Ю.Я., Карпачев В.В., Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Горшков В.И., Горшкова Э.К., Абубикеров В.А. Предотвращение загрязнения почвы токсикантами с применением активных углей // Успехи современной науки. 2017. Т. 2, №10. С. 77–84.
 16. Карпачев В.В., Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я., Воропаева Н.Л., Богданович Н.И., Горшков В.И., Горшкова Э.К., Курилкин А.А. Оздоровление почв с помощью наноструктурных материалов, полученных из растительных ежегодно возобновляемых сельскохозяйственных отходов // Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства: сборник научных трудов по материалам V Международной научной экологической конференции, посвященной 95-летию Кубанского ГАУ. Краснодар, 2017. С. 683–686.
 17. Романенко К.А., Богданович Н.И., Канарский А.В. Получение активных углей пиролизом гидролизного лигнина // Известия вузов. Лесной журнал. 2017. №4. С. 162–171.
 18. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М., 2012. 308 с.
 19. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., 1984. 592 с.
 20. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. М., 2011. 65 с.
 21. ASAP 2020 Plus – Physisorption [Электронный ресурс]. URL: <https://www.micromeritics.com/product-showcase/ASAP-2020-Plus-Physisorption.aspx>
 22. Гурьянов В.В., Петухова Г.А., Поляков Н.С. Прогнозирование параметров микропористой структуры и адсорбционных свойств активных углей // Известия академии наук. Серия химическая. 2001. №6. С. 933–937.
 23. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М., 2012. 308 с.
 24. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М., 1984. 592 с.
 25. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. М., 2011. 65 с.
 26. ASAP 2020 Plus – Physisorption [Электронный ресурс]. URL: <https://www.micromeritics.com/product-showcase/ASAP-2020-Plus-Physisorption.aspx>
 27. Гурьянов В.В., Петухова Г.А., Поляков Н.С. Прогнозирование параметров микропористой структуры и адсорбционных свойств активных углей // Известия академии наук. Серия химическая. 2001. №6. С. 933–937.

Поступила в редакцию 26 сентября 2018 г.

После переработки 19 сентября 2019 г.

Принята к публикации 22 октября 2019 г.

Для цитирования: Хвизюзова К.А., Богданович Н.И., Воропаева Н.Л., Карпачев В.В. Активные угли, полученные методом термохимической активации соломы рапса // Химия растительного сырья. 2020. №1. С. 337–346. DOI: 10.14258/jcprm.2020014453.

Khviyuzova K.A.^{1}, Bogdanovich N.I.¹, Voropayeva N.L.², Karpachev V.V.² ACTIVE CARBONS, OBTAINED BY THERMOCHEMICAL ACTIVATION OF RAPE STRAW*

¹ *Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, nab. Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia), e-mail: kristinaromanenko@yandex.ru*

² *All-Russian Scientific Research Institute of Rapeseed, Boyevoy proyezd, 26, Lipetsk, 398037 (Russia)*

The presence of a huge amount of waste of plant origin, including annually renewable, is a high innovative resource for obtaining a variety of useful products of large and small-tonnage chemistry. Processing straw of agricultural crops into activated carbons (AC), which are successfully used in various industries and agriculture, is one of the possible directions of using agricultural waste (AIC) to obtain new functional materials with specific properties. The paper presents studies on the physicochemical properties and structural characteristics of activated carbons based on rape straw and discusses the prospects of their application for solving the most important problems of the agricultural sector. The effect of thermochemical activation temperature (650–750 °C) on the characteristics of the porous structure of adsorbents was studied. The characteristics are calculated on the basis of isotherms of low-temperature (77 K) nitrogen adsorption-desorption. Temperature dependences of the specific surface area, total pore volume, and micropore volume were obtained. It was found that KOH promotes surface development and the formation of a porous system in the entire temperature range.

Keywords: activated carbon, rape straw, thermochemical activation.

* Corresponding author.

References

1. Cherepko V.M., Aleshina Ye. et al *Pererabotka i utilizatsiya otkhodov proizvodstva i potrebleniya: ukazatel' literatury*. [Recycling and disposal of production and consumption waste: literature index]. Lipetsk, 2017, 156 p. (in Russ.).
2. Mukhin V.M., Voropayeva N.L., Karpachev V.V. *Kormoproizvodstvo*, 2014, no. 1, pp. 41–43 (in Russ.).
3. Karpachev V.V. *Raps yarovoy*. [Spring rape]. Lipetsk, 2008, 236 p. (in Russ.).
4. Bogdanovich N.I., Kuznetsova L.N., Tretyakov S.I., Zhabin V.I. *Planirovaniye eksperimenta v primerakh i raschetakh*. [Experiment design in examples and calculations]. Arkhangel'sk, 2010, 126 p. (in Russ.).
5. Voropayeva N.L., Bogdanovich N.I., Romanenko K.A., Mukhin V.M., Korel'skaya Yu.S., Antsiferova D.S. *Aktual'nyye problemy teorii adsorbtsii, poristosti i adsorbtsionnoy selektivnosti: materialy Simpoziuma*. [Actual problems of the theory of adsorption, porosity and adsorption selectivity: materials of the Symposium]. Moscow, 2017, pp. 78–80 (in Russ.).
6. Mukhin V.M., Kurilkin A.A., Voropayeva N.L., Leksyukova K.V., Uchanov P.V. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2016, vol. 16, no. 3, pp. 346–353 (in Russ.).
7. Voropayeva N.L., Bogdanovich N.I., Khviyuzova (Romanenko) K.A. *Yedinstvo i identichnost' nauki: problemy i puti resheniya. Sbornik statey po itogam Mezhduнародnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. [The unity and identity of science: problems and solutions. Collection of articles following the results of the International scientific-practical conference]. Ufa, 2018, pp. 31–33 (in Russ.).
8. Mukhin V.M., Voropaeva N.L., Tkachev A.G., Bogdanovich N.I., Spiridonov Ju.Ja. *Inzhyneria Mineralna*, 2016, vol. 17, no. 2, pp. 241–245.
9. Bogdanovich N.I., Voropayeva N.L., Mukhin V.M., Spiridonov Yu.Ya., Karpachev V.V., Glinushkin A.P., Zelenkov V.N., Romanenko (Khviyuzova) K.A. *Sbornik nauchnykh trudov RAYEN*. [Collection of scientific papers of the Russian Academy of Natural Sciences]. Belgorod, 2018, pp. 138–151 (in Russ.).
10. Kishibayev K.K., Kabulov A.T., Tokpayev R.R., Atchabarova A.A., Yefremov S.A., Voropaeva N.L., Nechipurenko S.V., Nauryzbayev M.K., Tasibekov K.H.S. *Inzhyneria Mineralna*, 2016, vol. 17(1), pp. 181–188.
11. Voropaeva N., Mukhin V., Bogdanovich N., Gorshkova E., Gorshkov V., Konovalova A., Kharlamov S., Karpachev V. *Inzhyneria Mineralna*, 2015, no. 2, pp. 237–241.
12. Spiridonov J.J., Mukhin V.M., Karpachev V.V., Gorshkov V.I., Gorshkova E. K., Voropaeva N.L., Shachenev N.V., Figovsky O.L. *International Letters of Natural Sciences*, 2017, vol. 62, pp. 28–34.
13. Voropayeva N.L., Mukhin V.M., Bogdanovich N.I., Spiridonov Yu.Ya. *Povysheniye effektivnosti seleksii, semenovodstva i tekhnologii vozdeyvaniya rapsa i drugikh maslichnykh kapustnykh kul'tur: sbornik nauchnykh dokladov na mezhduнародnom koordinatsionnom soveshchaniy po rapsu*. [Improving the Efficiency of Breeding, Seed Production, and Technology for the Cultivation of Rapeseed and Other Oilseed Cabbage Crops: A Collection of Scientific Reports at the International Coordination Meeting on Rapeseed]. Yelets, 2016, pp. 194–204 (in Russ.).
14. Spiridonov Yu.Ya., Mukhin V.M., Voropayeva N.L., Bogdanovich N.I. *Materialy Mezhduнародnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii, posvyashchennoy 85-letiyu so dnya rozhdeniya D.I. Chkanikova «Sovremennyye problemy gerbologii i ozdorovleniya pochvy»*. [Materials of the International scientific-practical conference dedicated to the 85th birthday of D.I. Chkanikova "Modern problems of herbology and soil improvement"]. Bol'shiye Vyazemy, 2016, pp. 336–341 (in Russ.).
15. Spiridonov Yu.Ya., Karpachev V.V., Mukhin V.M., Voropayeva N. L., Gorshkov V.I., Gorshkova E.K., Abubikerov V.A. *Uspekhi sovremennoy nauki*, 2017, vol. 2, no. 10, pp. 77–84 (in Russ.).
16. Karpachev V.V., Mukhin V.M., Spiridonov Yu.Ya., Voropayeva N.L., Bogdanovich N.I., Gorshkov V.I., Gorshkova E.K., Kurilkin A.A. *Problemy rekul'tivatsii otkhodov byta, promyshlennogo i sel'skokhozyaystvennogo proizvodstva: sbornik nauchnykh trudov po materialam V Mezhduнародnoy nauchnoy ekologicheskoy konferentsii, posvyashchennoy 95-letiyu Kubanskogo GAU*. [Problems of reclamation of household waste, industrial and agricultural production: a collection of scientific papers based on the materials of the V International scientific and environmental conference dedicated to the 95th anniversary of the Kuban State Agrarian University]. Krasnodar, 2017, pp. 683–686 (in Russ.).
17. Romanenko K.A., Bogdanovich N.I., Kanarskiy A.V. *IVUZ. Lesnoy zhurnal*, 2017, no. 4, pp. 162–171. (in Russ.).
18. Mukhin V.M., Klushin V.N. *Proizvodstvo i primeneniye uglerodnykh adsorbentov*. [Production and use of carbon adsorbents]. Moscow, 2012, 308 p. (in Russ.).
19. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki*. [The basics of adsorption technology]. Moscow, 1984, 592 p. (in Russ.).
20. Vyacheslavov A.S., Yefremova M. *Opredeleniye ploshchadi poverkhnosti i poristosti materialov metodom sorbtsii gazov*. [Determination of surface area and porosity of materials by gas sorption]. Moscow, 2011. 65 c. (in Russ.).
21. *ASAP 2020 Plus – Physisorption* [Electronic resource]. URL: <https://www.micromeritics.com/product-show-case/ASAP-2020-Plus-Physisorption.aspx>
22. Gur'yanov V.V., Petukhova G.A., Polyakov N.S. *Izvestiya akademii nauk. Seriya khimicheskaya*, 2001, no. 6, pp. 933–937. (in Russ.).

Received September 19, 2018

Revised September 26, 2019

Accepted October 22, 2019