

УДК 661.183.2

ПОЛУЧЕНИЕ, СОСТАВ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ*

© *О.Д. Арефьева^{1,2**}, Л.А. Земнухова¹, А.В. Ковехова^{1,2}, Н.П. Морзун², М.А. Цветнов²*

¹ *Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 (Россия), e-mail: arefeva.od@dvvfu.ru*

² *Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690950 (Россия)*

В настоящей работе получены образцы углеродсодержащих материалов из волокнистых остатков рисовой шелухи и соломы, шелухи сои и подсолнечника, кедровой скорлупы при температурах 300, 400 и 500 °С. Определены зольность (3.0–9.3%), содержание водорастворимых веществ (1.2–7.6%), массовая доля влаги (3.0–6.2%), значения pH водной вытяжки (5.4–8.8) и насыпная плотность (66–481 кг/м³). В ИК-спектрах углеродсодержащих материалов из растительного сырья содержатся более выраженные полосы кислородсодержащих функциональных групп по сравнению с медицинскими препаратами и углем БАУ. Образцы находятся в рентгеноаморфном состоянии и с увеличением температуры обжига возрастает степень упорядоченности углеродных сеток. Все образцы имеют слоисто-волокнистую структуру, отличающуюся в зависимости от вида сырья и температуры. Изучена сорбционная активность по отношению к йоду (7.6–58.4%), метиленовому синему (4.2–35.8 мг/г) и метиловому оранжевому (5.2–64.4 мг/г), которая изменяется в зависимости от вида сырья и температуры карбонизации. Показано, что с повышением температуры обжига сорбционная активность образцов увеличивается. Образцы, полученные при 500 °С, обладают высокой поглотительной способностью по йоду (50.8–58.4%), сопоставимой с древесным активированным углем БАУ (60%), и могут использоваться в качестве недорогих пористых углеродных материалов.

Ключевые слова: шелуха риса, подсолнечника, сои, солома риса, скорлупа кедровых орехов, углеродсодержащие материалы, состав, физико-химические свойства.

Введение

Активированный уголь является представителем углеродных материалов, который используется в промышленности в качестве адсорбента или катализатора. Основное количество активированного угля (80–85%) производится из невозобновляемых ресурсов, таких как ископаемые угли и торф [1, 2].

Особый интерес в качестве сырьевого источника представляют многотоннажные отходы производства лесоперерабатывающей и лесохимической промышленности [3, 4], палая листва [5] и дробленые фруктовые косточки [6]. Уголь из скорлупы кокосовых [7, 8] и кедровых орехов [9] характеризуется высокой удельной поверхностью. Недорогим сырьем для производства активированного угля с хорошими физико-химическими и адсорбционными характеристиками также являются отходы сельского хозяйства. Предложены различные способы получения пористых материалов из соевой [10], подсолнечной [11] и рисовой шелухи [12–16], соломы риса [17].

Арефьева Ольга Дмитриевна – кандидат педагогических наук, доцент базовой кафедры химических и ресурсосберегающих технологий, научный сотрудник лаборатории химии редких металлов, e-mail: arefeva.od@dvvfu.ru

Земнухова Людмила Алексеевна – доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории химии редких металлов, e-mail: laz@ich.dvo.ru

Ковехова Анна Васильевна – кандидат химических наук, доцент базовой кафедры химических и ресурсосберегающих технологий, научный сотрудник лаборатории химии редких металлов, e-mail: kovekhova.av@dvvfu.ru

Морзун Наталья Павловна – кандидат химических наук, доцент базовой кафедры химических и ресурсосберегающих технологий, e-mail: morgun.np@dvvfu.ru

Цветнов Михаил Александрович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и аналитической химии, e-mail: tsvetnov.ma@dvvfu.ru

* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprtm.2020026292s

** Автор, с которым следует вести переписку.

Анализ литературы показал, что традиционно для производства углеродсодержащих материалов растительное сырье сначала подвергают карбонизации – обжигу при высокой температуре в инертной атмосфере без доступа воздуха. Однако такой карбонизат обладает плохими адсорбционными свойствами, поскольку размеры его пор невелики и площадь поверхности мала, его подвергают последующей активации, позволяющей получать угли с различными адсорбционными свойствами. Но технология является весьма дорогостоящей, требует больших затрат и на сегодняшний день актуальной остается проблема поиска недорогих сырьевых источников углеродных сорбентов и способов их получения. Цель настоящей работы – получение, исследование состава и физико-химических свойств углеродсодержащих продуктов из отходов растительного сырья (рисовая, подсолнечная, соевая шелуха; солома риса; кедровая скорлупа).

Экспериментальная часть

Объектами исследования были волокнистые остатки рисовой шелухи (ВО РШ, образец №1), рисовой соломы (ВО РС, образец №2), соевая шелуха (СШ, образец №3), подсолнечная шелуха (ПШ, образец №4) и кедровая скорлупа (КС, образец №5). В качестве объектов сравнения (образцы №6–10) использовались медицинские препараты, коммерческий древесный уголь БАУ и сажа (табл. 1).

Образцы №1 и №2 получали из рисовой шелухи (РШ-2) и соломы (РС-6) путем гидролиза раствором гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/л при нагревании до 90 °С в течение часа. Объемное соотношение Т : Ж составляло 1 : 13. Образовавшийся гидролизат отфильтровывали и получали волокнистый остаток. Далее волокнистый остаток промывали дистиллированной водой до нейтральных промывных вод (рН≈7), высушивали до воздушно-сухого состояния при t=25 °С. Соевую (образец №3) и подсолнечную (образец №4) шелуху промывали дистиллированной водой и высушивали до воздушно-сухого состояния при 25 °С. Кедровую скорлупу (образец №5) измельчали и использовали фракцию размером 1 мм. Карбонизацию подготовленного сырья проводили в алюминиевых конвертах при t=300, 400 и 500 °С в муфельной печи со скоростью нагрева 10 °С в минуту до требуемой температуры и выдержкой при этой температуре в течении двух часов, согласно [18].

Элементный анализ выполняли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре EDX 800 HS (Shimadzu, Япония). Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Морфология поверхности образцов исследована на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения S 5500 (Hitachi, Япония). ИК-спектры поглощения записаны в области 400–4000 cm^{-1} в бромиде калия на Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия). Удельную поверхность образцов ($S_{уд}$) и распределение пор по размерам устанавливали по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics, США). Углерод определяли согласно [19].

Определение массовой доли влаги проводили по ГОСТ 12597-67, зольности – ГОСТ 12596-67, массовой доли водорастворимых веществ и рН водной вытяжки образцов – ГОСТ 4453-74, насыпную плотность – ГОСТ 8269.0-97. Сорбционную активность образцов по метиленовому синему и метиловому оранжевому устанавливали в соответствии с ГОСТ 4453-74, по йоду – ГОСТ 6217-74.

Таблица 1. Объекты исследования

№ образца	Характеристика образца
1	Волокнистый остаток рисовой шелухи РШ-2 (Краснодарский край), полученный после щелочного гидролиза (ВО РШ)
2	Волокнистый остаток рисовой соломы РС-6 (сорт Луговой, Приморский край), полученный после щелочного гидролиза (ВО РС)
3	Соевая шелуха (СШ), ЗАО Уссурийский масло-жир комбинат
4	Подсолнечная шелуха (ПШ), производитель ООО «СнэкФуд», Томск
5	Кедровая скорлупа (КС), кедр корейский (<i>Pinus koraiensis</i>), Приморский край
6	Активированный уголь (медицинский препарат), производитель ЗАО «Производственная фармацевтическая компания Обновление», Новосибирск
7	Активированный уголь (медицинский препарат), производитель ЗАО «Медисорб», Пермь
8	Активированный уголь (АУ, медицинский препарат), производитель ОАО «Фармстандарт-Лексредства», Курск
9	Древесный активированный уголь БАУ (ГОСТ 6217-74)
10	Сажа «Carbon (Super P)», AlfaAesar

Обсуждение результатов

Получение образцов. Выходы продуктов, полученных при температурах 300, 400 и 500 °С, статистически отличаются друг от друга и зависят от вида сырья и температуры карбонизации (табл. 2). Цвет углеродсодержащих материалов, полученных при 300 и 400 °С, – черный, при 500 °С появляется светло-серый оттенок у всех образцов за исключением образца №5, который остается черным.

Элементный состав образцов. Основная цель применения процесса карбонизации при создании углеродных материалов – это максимально повысить содержание углерода, удалить легколетучие компоненты из состава растительной клетчатки и создать пористый материал. Содержание углерода в образцах №1–5 составляет от 64.5 до 80.3%. При повышении температуры твердый продукт обогащается углеродом. При 500 °С наибольшее содержание углерода (80%) в образце №5, минимальное (~70%) – в образцах №1 и №2 (табл. 3). Повышение температуры карбонизации также приводит к изменению содержания минеральной части образцов и водорастворимых веществ (табл. 4). Основным примесным элементом в образцах из ВО РШ (№1) и ВО РС (№2) является кремний, так как при щелочном гидролизе рисовой шелухи и соломы не все кремнийсодержащие соединения экстрагировались в гидролизат, в образцах из СШ (№3), ПШ (№4) и КС (№5) – калий (табл. 3). Образец №5 из кедровой скорлупы отличается низким содержанием минеральной части и высоким содержанием углерода. Концентрация водорастворимых веществ в полученных углеродсодержащих материалах не превышает установленную норму для древесного угля БАУ (табл. 4).

Медицинские препараты (№6–8), древесный активированный уголь БАУ (№9) и сажа (№10) характеризуются высоким содержанием углерода – от 95.2 (№6) до 99.0% (№10). В качестве примесей в состав медицинского препарата №6 входят магний и кремний, в состав препаратов №7, 8 – кальций. Уголь БАУ содержит кальций и калий, сажа – натрий (табл. 1 электронного приложения).

ИК-спектрометрический анализ образцов. ИК-спектры поглощения (рис. 1; рис. 1–4 электронного приложения) образцов углеродсодержащих материалов из растительного сырья (образца №1–5), полученные при 300 °С, содержат полосы поглощения валентных (3422–3443 см⁻¹) и деформационных (1596–1610 см⁻¹) колебаний ОН-групп, валентных колебаний карбоксильных групп (1697–1709 см⁻¹), конденсированных ароматических структур (1596–1610 см⁻¹, где также проявляются деформационные колебания ОН-групп), валентных и деформационных колебаний алифатических групп (2920 см⁻¹ и 1420 см⁻¹), валентных колебаний групп С–О (1000–1200 см⁻¹), плоскостных деформационных колебаний С–Н ароматических углеводородов (600–900 см⁻¹). В ИК-спектрах образцов №1 и №2 наблюдаются полосы, отвечающие деформационным и валентным колебаниям силоксановых связей Si–O–Si: 455–469, 766–796 и 1024 см⁻¹ [20, 21].

При повышении температуры обжига образцов в ИК-спектрах увеличивается интенсивность полос конденсированных ароматических структур в области 1600 см⁻¹ и плоскостных деформационных колебаний С–Н ароматических углеводородов в области 900–600 см⁻¹ (рис. 1, рис. 1–4 электронного приложения). Отчетливо это проявляется в образце №5, содержащим большее количество углерода. В ИК-спектрах углеродсодержащих материалов №1 и №2 с увеличением температуры обжига возрастает интенсивность полос поглощения групп связи Si–O–Si и полосы колебаний при ~880 см⁻¹, которая может соответствовать, согласно [22], глюкопиранозному кольцу, входящему в состав продуктов разложения целлюлозы.

В целом можно отметить, что в ИК-спектрах образцов, полученных из растительного сырья (№1–5), по сравнению с медицинскими препаратами (№6–8) и углем БАУ (№9) (рис. 5 электронного приложения), интенсивность полос плоскостных деформационных колебаний С–Н связей ароматических углеводородов, характеризующих степень ароматичность, меньше. В спектрах углеродсодержащих материалов из растительного сырья содержатся более выраженные полосы кислородсодержащих функциональных групп (например, карбоксильных).

Таблица 2. Выходы углеродсодержащих материалов из растительных отходов, %

Образец	300 °С	400 °С	500 °С
1	48.7±0.6*	32.2±0.6	22.0±1.1
2	44.0±0.6	25.3±0.9	18.4±1.0
3	47.0±0.2	31.3±0.8	20.9±1.1
4	47.7±0.5	29.2±0.6	21.8±1.0
5	55.2±0.3	38.5±0.7	27.5±1.1

Примечание. * – приведены средние значения и стандартное отклонение.

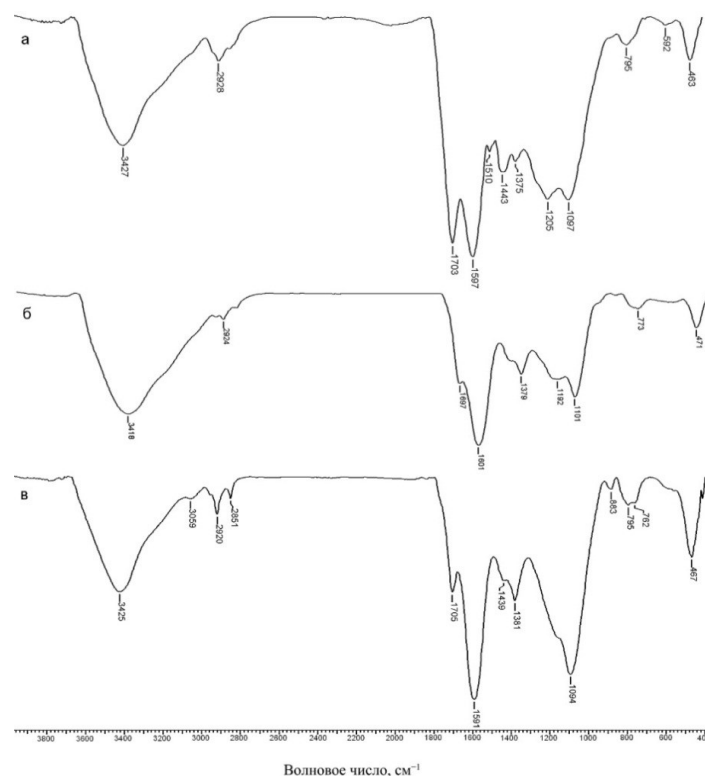


Рис. 1. ИК-спектры углеродсодержащих материалов из волокнистого остатка рисовой шелухи (образец №1), полученных при 300 (а), 400 (б) и 500 °С (в)

Таблица 3. Химический состав углеродсодержащих образцов, %

Элемент	Образец														
	1			2			3			4			5		
	300 °С	400 °С	500 °С	300 °С	400 °С	500 °С	300 °С	400 °С	500 °С	300 °С	400 °С	500 °С	300 °С	400 °С	500 °С
C	64.5	65.7	69.9	69.4	69.8	70.4	69.8	69.6	71.5	73.5	74.2	77.6	72.6	73.3	80.3
Si	3.1	3.9	5.8	1.2	2.0	3.5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Na	2.7	4.0	6.8	–	–	1.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ca	–*	–	1.4	1.3	2.3	3.3	2.5	3.4	4.4	–	–	1.2	–	–	–
K	–	–	–	–	–	–	4.8	6.6	8.2	3.2	4.9	5.3	1.3	1.1	2.5
Mg	–	–	–	–	1.2	2.2	–	1.2	1.4	–	–	–	–	–	–

Примечание. * – элемент не обнаружен.

Рентгенофазовый анализ материалов. Образцы углеродсодержащих материалов из растительных отходов (№1–5) находятся в рентгеноаморфном состоянии: на дифрактограммах наблюдается характерный широкий рефлекс с максимумом в области 25–32° (рис. 6–10 электронного приложения). Широкие асимметричные рефлексы отражают гетерогенность и слабую упорядоченность пространственного структурирования молекул в образцах. Расстояние между слоями больше, чем у графита (3.354 Å) [23]. С увеличением температуры обжига возрастает степень упорядоченности углеродных сеток и приближается к расстоянию между графеновыми слоями в саже (образцы №1, 2, 5) и угле БАУ (образцы №3, 4) (табл. 5). На рентгенограммах медицинских препаратов (№6–8), коммерческого древесного угля БАУ (№9) и сажи (№10) присутствует два рентгеноаморфных гало – 28–30° и 54–56°, отражающие наличие определенной межмолекулярной и внутримолекулярной упорядоченности исследуемых образцов угля. В соответствии с литературными данными [24], первый рефлекс обусловлен межмолекулярной упорядоченностью углей, второй – наличием внутримолекулярного упорядочения. В образце №8 присутствует ~1% кристаллической фазы (рис. 11–12 электронного приложения). Активированный уголь БАУ и сажа имеют более упорядоченную межмолекулярную структуру по сравнению с медицинскими препаратами (табл. 5).

Морфология полученных материалов. Морфология всех образцов сложная. Общий вид углеродсодержащих материалов имеет морфологические признаки (выпуклости на внешней стенке, канальная структура макропор), характерные для карбонизированных материалов (рис. 2; рис. 13–16 электронного приложения).

Все образцы имеют слоисто-волокнистую структуру, отличающуюся в зависимости от вида сырья. Морфология поверхности образцов зависит также от температуры их нагрева. При 500 °С происходит заметное расслоение волокон с дополнительным образованием пор разной формы: щелевидных и круглых с разным соотношением их по содержанию.

Физико-химические свойства образцов. Насыпная плотность образцов из растительного сырья, кроме образца из КС (№5), – низкая и не соответствует значению для активированного угля БАУ по ГОСТ 6217-74. Особенности изменения насыпной плотности при повышении температуры связаны со структурой лигноцеллюлозы, входящей в состав растительного сырья. Влажность образцов с повышением температуры понижается, значение рН водной вытяжки образцов увеличивается и это связано прежде всего с повышением содержания щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 4).

Таблица 4. Физико-химическая характеристика углеродсодержащих образцов

Показатели	Образец														
	1			2			3			4			5		
	300 °С	400 °С	500 °С	300 °С	400 °С	500 °С	300 °С	400 °С	500 °С	300 °С	400 °С	500 °С	300 °С	400 °С	500 °С
Насыпная плотность, кг/м ³	66	66	68	101	99	87	198	155	135	79	75	97	481	453	393
рН водной вытяжки	6.5	6.9	7.6	5.4	6.8	7.4	6.2	6.6	7.6	6.0	7.7	8.8	5.7	6.1	8.7
Массовая доля влаги, %	6.2	4.7	3.5	6.1	4.2	3.3	6.0	3.2	3.0	6.1	4.8	3.2	6.1	3.4	3.1
Массовая доля золы, %	4.7	5.7	9.2	3.9	5.1	9.3	4.9	5.9	8.6	4.5	5.8	6.9	1.4	3.0	3.6
Массовая доля водорастворимых веществ, %	2.9	4.8	7.8	3.0	2.4	5.0	1.5	4.9	7.6	1.5	5.8	7.4	1.2	1.6	3.5
Сорбционная активность по МО, мг/г	5.2	6.4	13.8	26.9	44.4	64.4	19.7	40.6	43.5	24.9	28.2	31.7	21.2	26.4	33.5
Сорбционная активность по МС, мг/г	5.4	5.4	9.6	20.4	27.9	35.8	12.1	16.7	22.1	7.5	10.8	20	4.2	7.5	14.2
Сорбционная активность по йоду, %	7.6	26.7	50.8	12	35.6	58.4	9.5	27.9	49.5	8.9	24.1	53.3	13.3	31.7	54.6

Таблица 5. Значения межплоскостных расстояний в образцах, d, Å

Температура карбонизации, °С	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
300	4.14	4.61	4.36	4.06	4.64	–	–	–	–	–
400	3.63	3.62	3.70	3.71	3.66	–	–	–	–	–
500	3.59	3.60	3.67	3.66	3.59	–	–	–	–	–
Промышленные условия	–	–	–	–	–	3.95/ 2.06	3.84/ 2.08	3.95/ 3.04	3.66/ 2.05	3.54/ 2.09

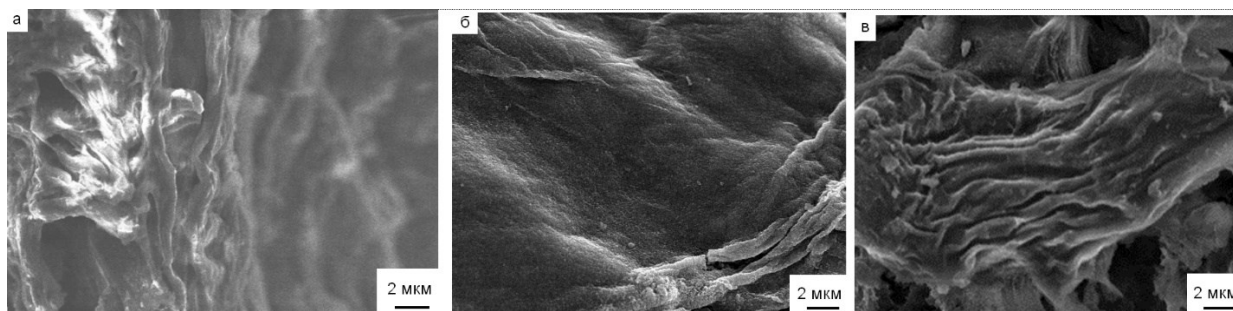


Рис. 2. СЭМ-изображение углеродсодержащего материала из волокнистого остатка рисовой шелухи (образец №1), полученного при 300 (а), 400 (б) и 500 °С (в)

Сорбционная активность материалов зависит от их структурных характеристик – удельной поверхности, объема и размера пор (табл. 6). В настоящей работе было исследовано влияние температуры карбонизации на данные показатели на примере образцов №1 и №2. Увеличение температуры карбонизации приводит к увеличению удельной поверхности и объему микропор, при этом ширина микропор и средний радиус пор снижаются. Таким образом, карбонизация растительного сырья при ограниченном доступе воздуха приводит к формированию микропористой структуры. Объем микропор при температуре карбонизации 500 °С составляет 0.08 см³/г (образец №1) и 0.15 см³/г (образец №2), что является достаточно высоким для такого типа использованного исходного сырья.

Коммерческие образцы (№6–9) обладают высокой сорбционной активностью по йоду, равной (уголь БАУ) или превышающей нормативное значение (медицинские препараты) [25]. Сорбционная активность по МС и МО для исследуемых коммерческих образцов не установлена нормативными документами, но можно отметить, что у медицинских сорбентов она выше, чем у древесного угля БАУ. Возможно, это связано с более пористой структурой медицинских препаратов (табл. 2 электронного приложения).

С повышением температуры обжига сорбционная активность образцов из растительного сырья (№1–5) по МО и МС увеличивается (табл. 4), что, очевидно, связано с ростом удельной поверхности (табл. 6). Активность по йоду также увеличивается с повышением температуры во всех образцах (табл. 4), что указывает на развитие микропор и подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии. Если сравнивать поглотительную способность всех образцов при разных температурах, то наилучшая – у образца из волокнистого остатка рисовой соломы (№2), полученного при температурах 400 и 500 °С.

Таблица 6. Структурные характеристики углеродсодержащих сорбентов по низкотемпературной адсорбции азота

Показатели	1			2			Лигниновый уголь [11]
	300 °С	400 °С	500 °С	300 °С	400 °С	500 °С	
Объем пор, см ³ /г	0.014	0.044	0.092	0.010	0.039	0.170	0.24
Объем мезопор, см ³ /г	0.013	0.041	0.045	0.009	0.037	0.051	
Объем микропор (по Дубинину-Радужкевичу), см ³ /г	0.007	0.026	0.080	0.004	0.027	0.148	
Объем микропор (по Дубинину-Астахову), см ³ /г	0.009	0.031	0.082	0.006	0.034	0.152	
Средний диаметр микропор (по Дубинину-Астахову), нм	1.74	1.74	1.100	1.72	1.52	0.94	410
Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	5	49	117	3	34	263	
Средний радиус пор, нм	5.6	1.8	1.6	6.9	2.3	1.3	

Заключение

Получены углеродсодержащие материалы из волокнистых остатков рисовой шелухи и соломы, шелухи сои и подсолнечника, кедровой скорлупы при температурах 300, 400 и 500 °С. Выход конечных продуктов уменьшается с ростом температуры карбонизации и изменяется в зависимости от вида сырья от 18 до 55%, а содержание углерода увеличивается и составляет от 64.5% (из волокнистых остатков рисовой шелухи и соломы) до 80.3% (из кедровой скорлупы).

В ИК-спектрах углеродсодержащих материалов из растительного сырья наблюдаются интенсивные полосы поглощения кислородсодержащих функциональных групп по сравнению с медицинскими препаратами и древесным углем БАУ. Увеличение температуры карбонизации приводит к формированию микропористой структуры (увеличению удельной поверхности и объему микропор), а также к упорядоченности углеродных сеток, приближающейся к расстоянию между графеновыми слоями в саже и древесном угле БАУ.

Элементный состав образцов, их физико-химические и сорбционные свойства по отношению к йоду, метиленовому синему и метиловому оранжевому зависят от вида сырья и температуры карбонизации. Образцы, полученные при 500 °С, обладают высокой поглотительной способностью по йоду (50.8–58.4%), сопоставимой с древесным активированным углем БАУ (60%), и могут использоваться в качестве недорогих пористых углеродных материалов.

Список литературы

1. Мухин В.М. Активные угли как важный фактор развития экономики и решения экологических проблем // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. №3. С. 309–316. DOI: 10.15372/ChUR20160305.

2. Бамбалов Н.Н. Использование торфа в качестве органического сырья для химической переработки // Химия твердого топлива. 2012. №5. С. 6–10.
3. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях // Химия растительного сырья. 2000. №2. С. 5–15.
4. Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья // Рос. хим. ж. 2004. Т. XLVIII. №3. С. 89–94.
5. Дмитрук А.Ф., Лесишина Ю.О., Шендрик Т.Г., Галушко Л.Я., Горбань О.А., Чотий К.Ю. Возможности комплексного использования палой листвы // Химия растительного сырья. 2005. №4. С. 71–78.
6. Саипов А.А., Ивахнюк Г.К., Капитоненко З.В. Механическая активация и пористая структура углей из косточкового сырья // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института. 2015. Т. 56. №30. С. 63–65.
7. Кабулов А.Т., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А. Получение и исследование новых углеродных материалов из растительных отходов и их применение в очистке газозвудушных смесей // Труды Кольского научного центра РАН Химия и материаловедение. 2015. Т. 31. №5. С. 527–531.
8. Borghei M., Laocharoen N., Kibena-Poldsepp E., Johansson L.S., Campbell J., Kauppinen E., Tammeveski K., Rojas O.J. Porous N,P-doped carbon from coconut shells with high electrocatalytic activity for oxygen reduction: Alternative to Pt-C for alkaline fuel cells // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. Vol. 204. N5. Pp. 394–402. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.11.029.
9. Рудковский А.В., Парфенов О.Г., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н. Технология комплексной переработки кедровых орехов // Химия растительного сырья. 2000. №1. С. 61–68.
10. Zhu Y., Xu G.Y., Zhang X.L., Wang S.J., Li C., Wang G.X. Hierarchical porous carbon derived from soybean hulls as a cathode matrix for lithium-sulfur batteries // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 695. Pp. 2246–2252. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.075.
11. Патент №2395336 (РФ). Способ получения углеродного адсорбента из лугзи подсолнечной / С.Н. Овчаров, О.Г. Долгих. 2010.
12. Ефремова С.В. Рисовая шелуха как возобновляемое сырье и пути ее переработки // Российский химический журнал. 2011. Т. 55. №1. С. 57–62.
13. Мьинт С.В., Аунг С.Т., Клушин В.Н. К оценке рациональных условий переработки на углеродные адсорбенты шелухи риса и скорлупы кокосовых орехов республики Мьянма // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. №5. С. 8–10.
14. Вураско А.В., Шаповалова И.О., Петров Л.А., Стоянов О.В. Применение плодовых оболочек риса в качестве углерод-кремнеземных пористых материалов для каталитических систем // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. №11. С. 49–56.
15. Li M.S., Wu S.C., Peng Y.H., Shih Y.H. Adsorption of volatile organic vapors by activated carbon derived from rice husk under various humidity conditions and its statistical evaluation by linear solvation energy relationships // Separation and Purification Technology. 2016. Vol. 170. N1. Pp. 102–108. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.06.029.
16. Suc N.V., Chi D.K. Removal of rhodamine B from aqueous solution via adsorption onto microwave-activated rice husk ash // Journal of Dispersion Science and Technology. 2017. Vol. 38. N2. Pp. 216–222. DOI: 10.1080/01932691.2016.1155153.
17. Патент №2597381 (РФ). Углеродсодержащий сорбент из растительного сырья и способ очистки от сульфидов на его основе / А.В. Земнухова, О.Д. Арефьева, Н.П. Моргун, А.В. Ковехова, У.А. Климова. 2016.
18. Arnal P.M. Baking sunflower hulls within an aluminum envelope in a common laboratory oven yields charcoal // MethodsX. 2015. N2. Pp. 198–203. DOI: 10.1016/j.mex.2015.03.009.
19. Терентьев А.П., Б.М. Лускина. Элементарно-органический анализ методом «мокрого сжигания» // Журнал аналитической химии. 1959. №1. С. 112–117.
20. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наук. Думка, 1981. 200 с.
21. Смит А.Л. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
22. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Худенко С.В. Методы исследования древесины и ее производных: учебное пособие. Барнаул, 2002. 160 с.
23. Романенко А.В., Симонов П.А. Углеродные материалы и их физико-химические свойства // Промышленный катализ в лекциях. Москва: Калвис, 2007. Вып. 7. С. 7–110.
24. Скрипченко Г.Б. Методология изучения молекулярной и надмолекулярной структуры углей и углеродных материалов // Химия твердого топлива. 2009. №6. С. 7–14.
25. Мухин В.М., Чебыкин В.В., Галкин Е.А., Васильев Н.П., Медяник В.С., Тамамьян А.Н. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: каталог. М., 2003. 280 с.

Поступила в редакцию 2 августа 2019 г.

После переработки 19 февраля 2020 г.

Принята к публикации 23 февраля 2020 г.

Для цитирования: Арефьева О.Д., Земнухова Л.А., Ковехова А.В., Моргун Н.П., Цветнов М.А. Получение, состав и свойства углеродсодержащих материалов из растительного сырья // Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 381–388. DOI: 10.14258/jcprm.2020026292.

Arefyeva O.D.^{1,2*}, Zemnukhova L.A.¹, Kovekhova A.V.^{1,2}, Morgun N.P.², Tsvetnov M.A.² OBTAINING, COMPOSITION AND PROPERTIES OF CARBON-CONTAINING MATERIALS FROM PLANT RAW

¹Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, pr. 100-letiya Vladivostoka, 159, Vladivostok, 690022 (Russia), e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

²Far Eastern Federal University, Sukhanova st., 8, Vladivostok, 690950 (Russia), e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

In this work, we obtained samples of carbon-containing materials from fibrous residues of rice husks and straw, husks of soybean and sunflower, cedar shells at temperatures of 300, 400, and 500 °C. The ash content (3.0–9.3%), the content of water-soluble substances (1.2–7.6%), the mass fraction of moisture (3.0–6.2%), and the pH values of the aqueous extract (5.4–8.8) and bulk density (66–481 kg/m³) were determined. The IR spectra of carbon-containing materials from plant materials contain more pronounced bands of oxygen-containing functional groups in comparison with medical preparations and BAH coal. The samples are in an X-ray amorphous state, and with increasing firing temperature, the degree of carbon ordering networks increases. All samples have a layered fiber structure, which differs depending on the type of raw material and temperature. The sorption activity was studied with the respect to iodine (7.6–58.4%), methylene blue (4.2–35.8 mg/g) and methyl orange (5.2–64.4 mg/g), which changes depending on the type of raw material and the temperature of carbonization. It was shown that with an increasing firing temperature, the sorption activity of the samples increases. Samples obtained at 500 °C have a high iodine absorption capacity (50.8–58.4%), comparable with BAH activated carbon (60%), and can be used as inexpensive porous carbon materials.

Keywords: rice husk, sunflower hull, soybean hull, rice straw, cedar shell, carbon-containing materials, composition, physical-chemical properties.

References

- Mukhin V.M. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2016, no. 3, pp. 309–316. DOI: 10.15372/KhUR20160305. (in Russ.).
- Bambalov N.N. *Khimiya tverdogo topliva*, 2012, no. 5, pp. 6–10. (in Russ.).
- Belyayev Ye.Yu. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2000, no. 2, pp. 5–15. (in Russ.).
- Baklanova O.N., Plaksin G.V., Drozdov V.A. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2004, vol. XLVIII, no. 3, pp. 89–94. (in Russ.).
- Dmitruk A.F., Lesishina Yu.O., Shendrik T.G., Galushko L.Ya., Gorban' O.A., Chotiy K.Yu. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2005, no. 4, pp. 71–78. (in Russ.).
- Saipov A.A., Ivakhnyuk G.K., Kapitonenko Z.V. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta*, 2015, vol. 56, no. 30, pp. 63–65. (in Russ.).
- Kabulov A.T., Nechipurenko S.V., Yefremov S.A. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN Khimiya i materialovedeniye*, 2015, vol. 31, no. 5, pp. 527–531. (in Russ.).
- Borghesi M., Laocharoen N., Kibena-Poldsepp E., Johansson L.S., Campbell J., Kauppinen E., Tammeveski K., Rojas O.J. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, vol. 204, no. 5, pp. 394–402. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.11.029.
- Rudkovskiy A.V., Parfenov O.G., Shchipko M.L., Kuznetsov B.N. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2000, no. 1, pp. 61–68. (in Russ.).
- Zhu Y., Xu G.Y., Zhang X.L., Wang S.J., Li C., Wang G.X. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 695, pp. 2246–2252. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.075.
- Patent 2395336 (RU). 2010. (in Russ.).
- Yefremova S.V. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2011, vol. 55, no. 1, pp. 57–62. (in Russ.).
- M'int S.V., Aung S.T., Klushin V.N. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2014, vol. 28, no. 5, pp. 8–10. (in Russ.).
- Vurasko A.V., Shapovalova I.O., Petrov L.A., Stoyanov O.V. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 11, pp. 49–56. (in Russ.).
- Li M.S., Wu S.C., Peng Y.H., Shih Y.H. *Separation and Purification Technology*, 2016, vol. 170, no. 1, pp. 102–108. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.06.029.
- Suc N.V., Chi D.K. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2017, vol. 38, no. 2, pp. 216–222. DOI: 10.1080/01932691.2016.1155153.
- Patent 2597381 (RU). 2016. (in Russ.).
- Arnal P.M. *MethodsX*, 2015, no. 2, pp. 198–203. DOI: 10.1016/j.mex.2015.03.009.
- Terent'yev A.P., Luskina B.M. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 1959, no. 1, pp. 112–117. (in Russ.).
- Tarkovskaya I.A. *Okislenny ugol*. [Oxidized coal]. Kiev, 1981, 200 p. (in Russ.).
- Smit A.L. *Prikladnaya IK-spektroskopiya*. [Applied IR spectroscopy]. Moscow, 1982, 328 p. (in Russ.).
- Bazarnova N.G., Karpova Ye.V., Katrakov I.B., Markin V.I., Mikushina I.V., Ol'khov Yu.A., Khudenko S.V. *Metody issledovaniya drevesiny i yeye proizvodnykh: uchebnoye posobiye*. [Methods for the study of wood and its derivatives: a training manual]. Barnaul, 2002, 160 p. (in Russ.).
- Romanenko A.V., Simonov P.A. *Promyshlennyy kataliz v lektsiyakh*. [Industrial catalysis in lectures]. Moscow, 2007, no. 7, pp. 7–110. (in Russ.).
- Skripchenko G.B. *Khimiya tverdogo topliva*, 2009, no. 6, pp. 7–14. (in Russ.).
- Mukhin V.M., Chebykin V.V., Galkin Ye.A., Vasil'yev N.P., Medyanik V.S., Tamam'yan A.N. *Aktivnyye ugli. Elastichnyye sorbenty. Katalizatory, osushiteli i khimicheskiye poglotiteli na ikh osnove: katalog*. [Active carbons. Elastic sorbents. Catalysts, dehumidifiers and chemical absorbers based on them: catalog]. Moscow, 2003, 280 p. (in Russ.).

Received August 2, 2019

Revised February 19, 2020

Accepted February 23, 2020

For citing: Arefyeva O.D., Zemnukhova L.A., Kovekhova A.V., Morgun N.P., Tsvetnov M.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 2, pp. 381–388 (in Russ.). DOI: 10.14258/jcpr.2020026292.

* Corresponding author.