

УДК 622.23.054.53

UDC 622.23.054.53

4.3.1. Технологии, машины и оборудование для агропромышленного комплекса (технические науки)

4.3.1. Technologies, machinery and equipment for the agro-industrial complex (technical sciences)

**ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ИЗ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО**

**OBTAINING ACTIVATED CARBON BY SELF-PROPAGATION HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS FROM SOSNOVSKY'S HOGWEED**

Сотников Виктор Георгиевич  
к.т.н, доцент  
*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

Sotnikov Viktor Georgievich  
Cand.Tech.Sci., Associate Professor  
*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

Сафин Рушан Гареевич  
д.т.н., профессор  
*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

Safin Rushan Gareevich  
Dr.Sci.Tech., Professor  
*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

Байгильдеева Екатерина Игоревна  
к.т.н, доцент  
*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

Baygildeeva Ekaterina Igorevna  
Cand.Tech.Sci., Associate Professor  
*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

Хабибуллина Альмира Режеповна  
к.т.н, доцент  
*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия*

Khabibullina Almira Rezhepovna  
Cand.Tech.Sci., Associate Professor  
*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

Установлено, что использование смеси карбоната калия и мочевины в соотношении 3:1 позволяет получить активированный уголь с наиболее развитой пористой структурой и высокой адсорбционной активностью по йоду. Показано, что процесс СВС является эффективным и энергосберегающим способом переработки опасного растительного сырья в ценный углеродный материал с заданными сорбционными свойствами. Результаты работы имеют практическое значение для разработки технологий утилизации борщевика и производства адсорбентов на его основе

It was found that using a 3:1 mixture of potassium carbonate and urea produces activated carbon with the most developed porous structure and high iodine adsorption activity. The SHS process is shown to be an effective and energy-efficient method for converting hazardous plant materials into valuable carbon materials with desired sorption properties. The results of this study have practical implications for the development of hogweed utilization technologies and the production of hogweed-based adsorbent

Ключевые слова: АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ; БОРЩЕВИК СОСНОВСКОГО; САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ; АКТИВАТОРЫ; ПОРИСТОСТЬ; АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ; КАРБОНАТ КАЛИЯ; МОЧЕВИНА; УТИЛИЗАЦИЯ БИОМАССЫ

Keywords: ACTIVATED CARBON; SOSNOWSKY'S HOGWEED; SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS; ACTIVATORS; POROSITY; ADSORPTION ACTIVITY; POTASSIUM CARBONATE; UREA; BIOMASS UTILIZATION

<http://dx.doi.org/10.21515/1990-4665-216-028>

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-26-00043, <https://rscf.ru/project/25-26-00043/>

Acknowledgments: The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 25-26-00043, <https://rscf.ru/project/25-26-00043/>

## Введение.

Борщевик Сосновского (*Heracleum sosnowskyi*) — инвазивный вид, распространенный на территории Европы и Азии, представляющий экологическую угрозу из-за высокой скорости размножения, подавления местных экосистем и содержания токсичных фуранокумаринов [1-3]. Традиционные методы борьбы, такие как механическое удаление и применение гербицидов, отличаются низкой эффективностью и значительными затратами. Вместе с тем растительная биомасса борщевика обладает высоким содержанием целлюлозы и лигнина, что делает её перспективным сырьём для получения углеродных материалов.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) представляет собой метод переработки биомассы, основанный на развитии экзотермического автотермального процесса, который позволяет проводить карбонизацию и активацию углеродсодержащего сырья без значительных внешних энергозатрат [4-5]. Эффективность СВС существенно зависит от состава активирующих добавок, их концентрации и особенностей сырья. В данной работе исследовано влияние различных активаторов на выход, пористость и адсорбционные характеристики активированного угля, полученного из борщевика Сосновского методом одностадийного СВС.

## Методы и материалы исследования.

Стебли борщевика Сосновского были собраны в Высокогорском районе Республики Татарстан. После сбора сырьё подвергали сушке при температуре 80 °С до достижения остаточной влажности менее 6 %. Такой режим выбирался для сохранения структуры биополимеров и предотвращения их термического разложения до начала карбонизации. Высушенные стебли затем измельчали в шаровой мельнице до получения однородной фракции размером около 100 мкм, что обеспечивало

равномерное взаимодействие растительного материала с активирующими агентами. Биомасса борщевика отличалась высоким содержанием целлюлозы (до 45 %) и лигнина (более 20 %), а также значительным количеством водорастворимых фракций (14–18 %) и экстрактивных веществ (до 32 %), включая фуранокумарины. Минеральный состав был представлен преимущественно соединениями кремния, кальция и магния [1-3]. Внешний вид представлен на рис. 1.



Рис. 1. Борщевик Сосновского

Для формирования пористой структуры и одновременного обезвреживания органических токсичных компонентов применялись различные активирующие реагенты. Карбонат калия  $K_2CO_3$  использовался как источник газообразующего  $CO_2$ , благодаря чему в процессе высокотемпературного разложения происходило интенсивное развитие пористости. Фосфорная кислота  $H_3PO_4$  была выбрана из-за её способности расщеплять биополимерные структуры, приводя к формированию развитой микропористой системы. Мочевина  $(NH_2)_2CO$  вводилась для азотирования углеродной матрицы, что потенциально улучшает сорбционные характеристики материала за счёт образования функциональных групп. Кроме того, использовалась смесь карбоната калия и мочевины в массовом отношении 3:1, позволяющая совместить газообразующую и модифицирующую функции. Пропитка биомассы

растворами активаторов осуществлялась в течение трёх часов, после чего материал снова высушивали до воздушно-сухого состояния, обеспечивая равномерное распределение реагентов [6].

Непосредственно процесс СВС выполняли в лабораторной установке периодического действия, представленной на рис. 2, оснащённой системой инициирования горения 2, термопарами 5, датчиками давления 6 и блоками для конденсации и анализа газообразных продуктов. Реактор СВС 1 снабжен съёмными крышками 4 для выгрузки сырья и обернут в теплоизоляционный корпус 3. После подачи зажигательного импульса экзотермическая реакция распространялась по объёму материала, достигая температур до 870 °С. Эта температура была достаточной для одновременного протекания карбонизации и активации сырья. Образующиеся летучие продукты конденсировали и подвергали анализу с помощью газоанализатора «Гамма-100» и хроматографа «Кристалл-9000». Такая схема позволяла контролировать химический состав газов и оценивать глубину разложения компонентов биомассы.

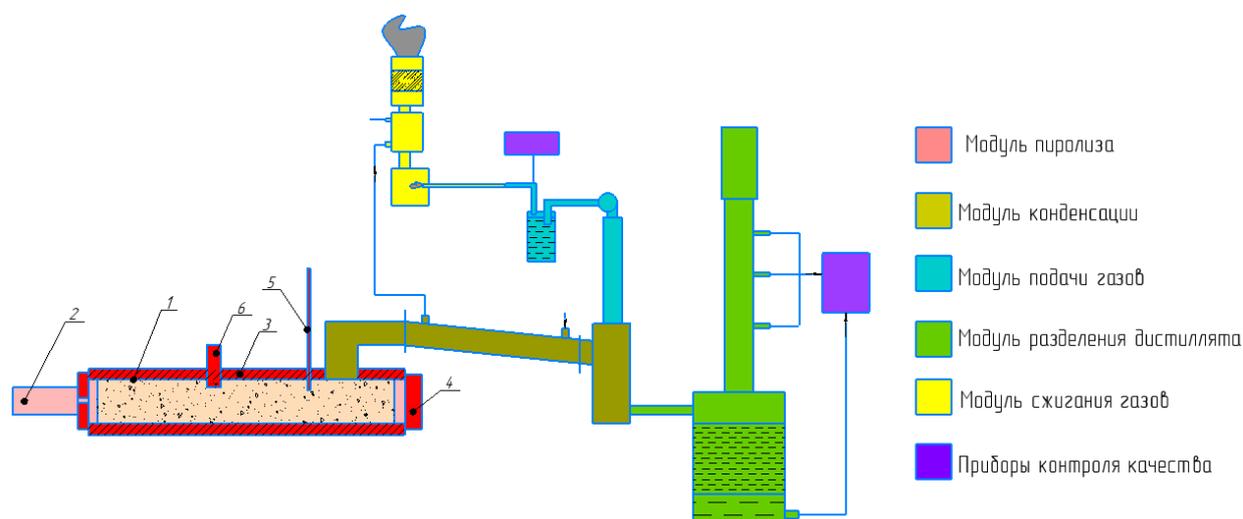


Рис. 2 Лабораторная установка самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Адсорбционные и структурные свойства полученного углеродного материала оценивали по нескольким стандартным методикам. Адсорбционная активность по йоду определялась в соответствии с требованиями ГОСТ 6217-74, что позволяло оценить развитие микропористой структуры. Суммарный объем пор определяли методом водопоглощения согласно ГОСТ 17219-71. Зольность материала измеряли по ГОСТ 55960-2014, а элементный состав — по ГОСТ 32979-2014 и ГОСТ 28743-93, что давало информацию о степени обогащения углеродом и влиянии активаторов. Удельная поверхность определялась также согласно ГОСТ 6217-74, а сорбционные характеристики проверялись в соответствии с ГОСТ 33627-2015 [7]. Такой комплекс методик обеспечивал всестороннюю оценку структуры и свойств полученного активированного угля.

Результаты исследования.

Был исследован удельный выход активированного угля при использовании добавок  $K_2CO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $(NH_2)_2CO$ ,  $K_2CO_3+(NH_2)_2CO$ . Результаты представлены на рис. 3.

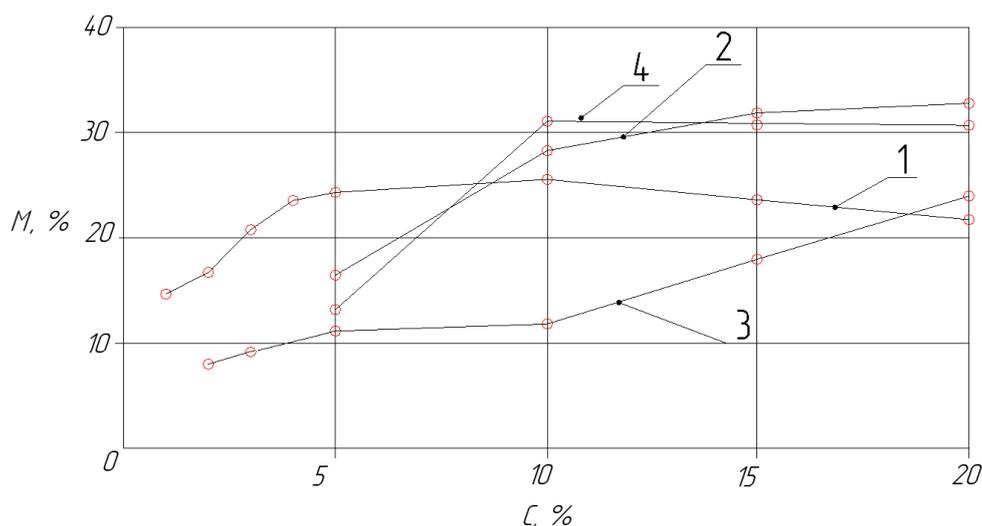


Рис. 3 Зависимость удельного выхода активированного угля от концентраций раствора активированного агента: 1 –  $H_3PO_4$ , 2 –  $K_2CO_3$ , 3 –  $(NH_2)_2CO$ , 4 –  $K_2CO_3+(NH_2)_2CO$  (3:1)

Исследование влияния различных активаторов на процесс получения активированного угля методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза показало, что характер изменения удельного выхода углеродного материала зависит не только от природы реагента, но и от его концентрации. В процессе анализа было установлено, что увеличение концентрации раствора активатора на начальных этапах приводит к росту выхода активированного угля, что связано с более интенсивным взаимодействием реагента с биополимерами борщевика. Так, для фосфорной кислоты оптимальным оказался диапазон концентраций 4–5 %, при котором достигается максимальный выход продукта. При более высоких концентрациях наблюдалось его снижение, обусловленное избыточным разрушением структуры и увеличением количества зольных компонентов. В случае карбоната калия рациональные значения выхода были достигнуты при концентрации 10–15 %, что объясняется достаточным уровнем газообразования и развитием пористой структуры без чрезмерного окисления углерода. Мочевина проявила несущественное влияние на выход, хотя её присутствие снижало степень окисления образцов. Особенно примечательным оказалось использование смеси  $K_2CO_3$  и мочевины, при котором наблюдалось некоторое повышение выхода по сравнению с применением одного только карбоната калия. Это свидетельствует о синергетическом эффекте между процессами газообразования и модификации структуры материала.

Далее образцы были исследованы на объем пор по воде. Результаты представлены на рис. 4.

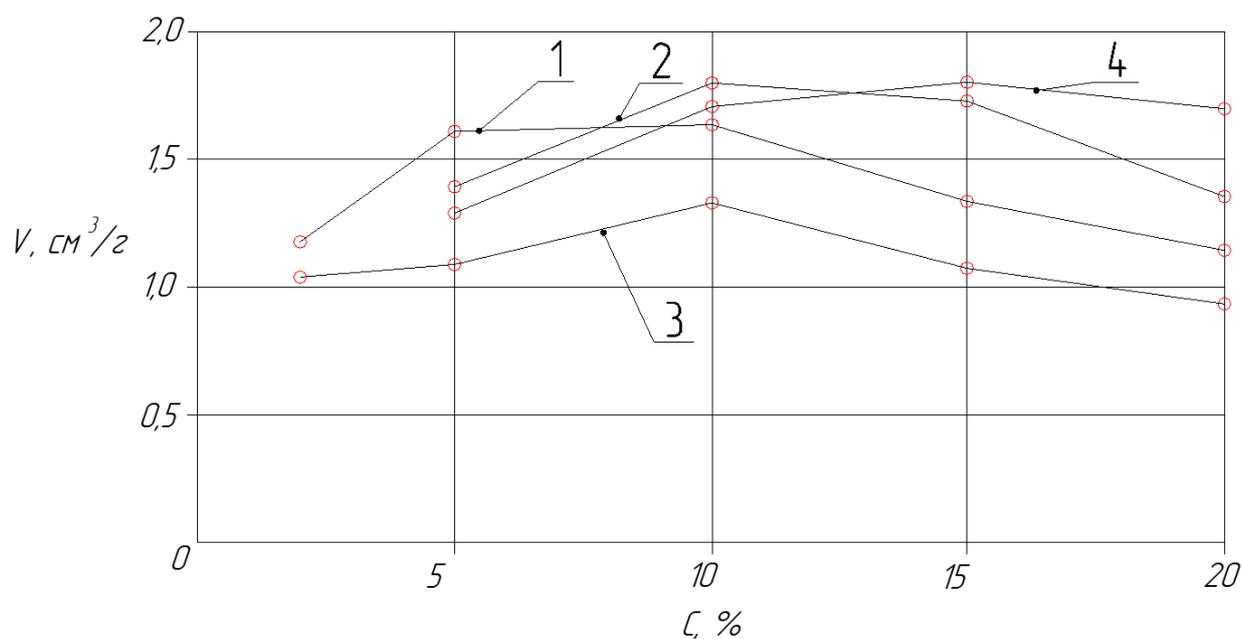


Рис. 4 Зависимость объема пор по воде от концентраций раствора активирующего агента: 1 –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2 –  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 3 –  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , 4 –  $\text{K}_2\text{CO}_3+(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (3:1)

Оценка пористости полученных образцов также выявила различия в механизмах воздействия активаторов. Объем пор по воде изменялся неодинаково для разных реагентов. Фосфорная кислота способствовала формированию пор преимущественно на малых концентрациях, при которых структура биомассы подвергалась контролируемому разложению. При концентрациях выше 10 % эффективность порообразования снижалась, что связано с чрезмерным разрушением углеродного каркаса. Карбонат калия обеспечивал наиболее интенсивное развитие пористой структуры в диапазоне концентраций 5–10 %, когда его газообразующая способность наиболее эффективна. Мочевина, напротив, практически не увеличивала суммарный объем пор, что подтверждает её вспомогательную роль и объясняет необходимость её использования в сочетании с другими активаторами. Смесь  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и мочевины демонстрировала наиболее высокие значения пористости среди исследованных вариантов, особенно при концентрации активирующего раствора около 15 %, что указывает на

успешное сочетание процессов газообразования и химической модификации поверхности.

На рис. 5. представлены результаты исследования образцов на адсорбционную активность по йоду.

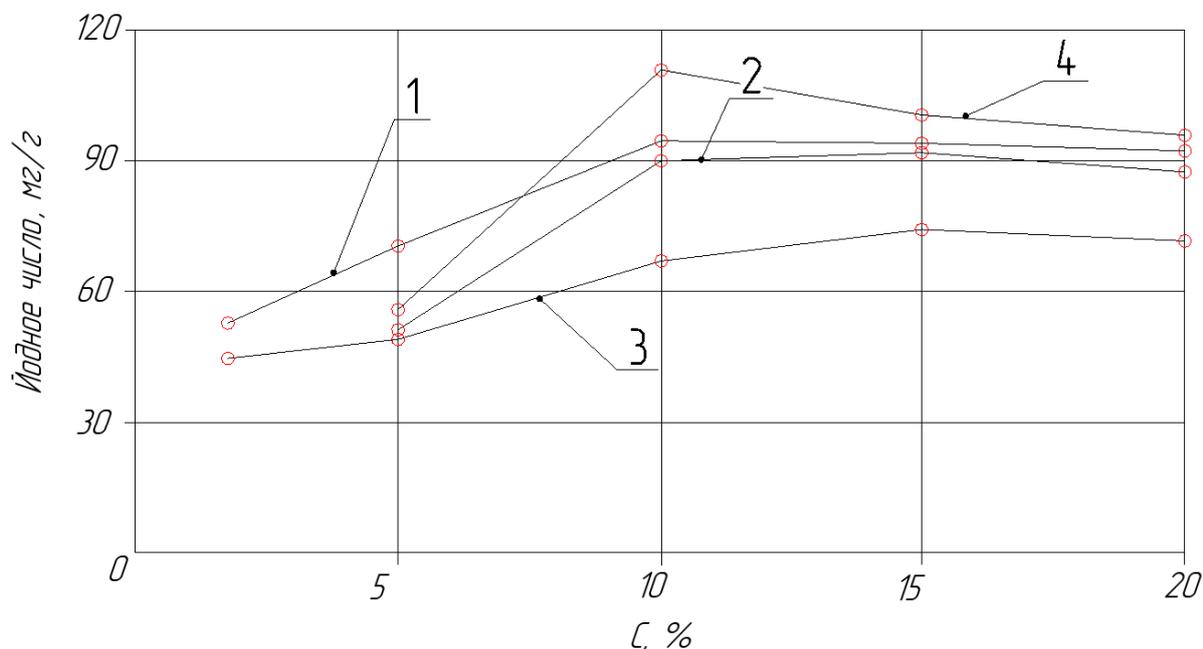


Рис. 5 Зависимость адсорбционной активности по йоду от концентраций раствора активатора: 1 –  $H_3PO_4$ , 2 –  $K_2CO_3$ , 3 –  $(NH_2)_2CO$ , 4 –  $K_2CO_3 + (NH_2)_2CO$  (3:1)

Адсорбционная активность образцов, выраженная через йодное число, показала ещё более отчётливую зависимость от выбора активатора. Наиболее высокие значения адсорбционной способности были получены для образца, активированного смесью карбоната калия и мочевины. Этот материал характеризовался не только наибольшей величиной йодного числа, но и наиболее интенсивным ростом данного показателя при увеличении концентрации раствора активатора до 10 %. Последующее повышение концентрации приводило к снижению йодного числа, что связано с разрушением тонкой микропористой структуры и её частичным превращением в крупные поры, менее эффективные для сорбции.

Образцы, активированные фосфорной кислотой, также демонстрировали значительную положительную динамику, особенно в диапазоне 5–10 %, где рост йодного числа составил около 24 %. Интересным является тот факт, что увеличение адсорбционной активности для этих образцов происходило без существенного увеличения общего объёма пор, что свидетельствует о развитии именно микропористой структуры, наиболее способствующей удержанию молекул йода. Таким образом, активаторы по-разному влияют на формирование структуры углеродного материала, и эффективность их действия определяется не только их химическими свойствами, но и соотношением между концентрацией реагента, режимом СВС и характером разложения исходной биомассы.

#### Заключение

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что смесь карбоната калия и мочевины в соотношении 3:1 является наиболее эффективным активирующим составом для получения угля с высокой пористостью и значительной адсорбционной способностью. Применение отдельных активаторов также может быть оправдано, однако использование комплексных составов обеспечивает более выраженный эффект за счёт сочетания газофазной активации, химической модификации поверхности и оптимальной динамики термического разложения сырья. Различия в поведении активаторов подчёркивают важность подбора их концентрации и режима проведения СВС, поскольку даже небольшое отклонение в сторону увеличения концентрации может привести к деградации структуры и ухудшению свойств конечного продукта. Таким образом, процесс СВС позволяет получать широкий спектр углеродных материалов с различными характеристиками, а правильный выбор активатора даёт возможность направленно формировать структуру и сорбционные свойства активированного угля.

**Библиографический список**

1. Павловская Т. П., Кудашкина Н. В. Экология и распространение борщевика Сосновского (*Heracleum sosnowskyi*) в европейской части России // *Экология*. 2013. № 4. С. 291–297.
2. Сергеев А. Н., Кузьмина Т. И. Фуранокумарины борщевика Сосновского и их влияние на человека и животных // *Химия растительного сырья*. 2016. № 3. С. 153–160.
3. Железникова А. А., Дмитриева М. Г., Козлов Е. С. Биохимические особенности борщевика Сосновского и перспективы использования его биомассы // *Вестник ТвГУ. Серия: Биология и экология*. 2020. № 2. С. 45–53.
4. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС): теория и практика // *Физика горения и взрыва*. 1972. Т. 8, № 3. С. 401–414.
5. Мержанов А. Г. Автоволновые процессы и их применение в химии конденсированных систем // *Российский химический журнал*. 2004. Т. 48, № 1. С. 3–20.
6. Сафин, Р.Г. Пирогенетическая переработка растительных отходов в активированный уголь / Р. Г. Сафин, В. Г. Сотников. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2022. – 108 с. – ISBN 978-5-7882-3157-0.
7. Методика расчета зоны активации в установке производства активированного угля / Р. Г. Сафин, Р. Р. Зиятдинов, В. Г. Сотников, Д. Г. Рябушкин // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. – 2021. – № 4(212). – С. 43-50. – DOI 10.17213/1560-3644-2021-4-43-50.

**References**

1. Pavlovskaja T. P., Kudashkina N. V. Jekologija i rasprostranenie borshhevika Sosnovskogo (*Heracleum sosnowskyi*) v evropejskoj chasti Rossii // *Jekologija*. 2013. № 4. S. 291–297.
2. Sergeev A. N., Kuz'mina T. I. Furanokumariny borshhevika Sosnovskogo i ih vlijanie na cheloveka i zhivotnyh // *Himija rastitel'nogo syr'ja*. 2016. № 3. S. 153–160.
3. Zheleznikova A. A., Dmitrieva M. G., Kozlov E. S. Biohimicheskie osobennosti borshhevika Sosnovskogo i perspektivy ispol'zovanija ego biomassy // *Vestnik TvGU. Serija: Biologija i jekologija*. 2020. № 2. S. 45–53.
4. Merzhanov A. G., Borovinskaja I. P. Samorasprostranjajushhijsja vysokotemperaturnyj sintez (SVS): teorija i praktika // *Fizika gorenija i vzryva*. 1972. T. 8, № 3. S. 401–414.
5. Merzhanov A. G. Avtovolnovye processy i ih primenenie v himii kondensirovannyh sistem // *Rossijskij himicheskij zhurnal*. 2004. T. 48, № 1. S. 3–20.
6. Safin, R.G. Pirogeneticheskaja pererabotka rastitel'nyh othodov v aktivirovannyj ugol' / R. G. Safin, V. G. Sotnikov. – Kazan': Kazanskij nacional'nyj issledovatel'skij tehnologicheskij universitet, 2022. – 108 s. – ISBN 978-5-7882-3157-0.
7. Metodika rascheta zony aktivacii v ustanovke proizvodstva aktivirovannogo uglja / R. G. Safin, R. R. Ziatdinov, V. G. Sotnikov, D. G. Rjabushkin // *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Tehnicheskie nauki*. – 2021. – № 4(212). – S. 43-50. – DOI 10.17213/1560-3644-2021-4-43-50.