



Изготовление и физико-химические характеристики углеродных блочных изделий сотовой структуры на основе рисовой шелухи и лигносульфоната кальция

Ж.М. Жандосов¹ , А.Н. Сабитов^{1,2*} , Д.И. Ченчик¹ , М.А. Бийсенбаев¹ ,
А.Р. Керимкулова^{1,3} , Н.К. Жылыбаева¹ , Е.О. Досжанов¹ , А.Ж. Байменов^{1,3}

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра 172, Алматы 050012, Казахстан

²Казахский национальный женский педагогический университет,
ул. Гоголя 114 к1, Алматы 050012, Казахстан

³Казахский национальный исследовательский технический университет
им. К.И. Сатпаева, ул. К.И. Сатпаева 22, Алматы 050000, Казахстан

*E-mail: aitugans@mail.ru

1. Введение

Лигносультонаты, или сульфированный лигнин, являются побочными продуктами при производстве древесной массы с использованием процесса сульфитной варки (реакция с бисульфит-ионами HSO_3^-) и представляют собой полидисперсные водорастворимые анионные полиэлектролитные полимеры с диапазоном от 1 до 140 кДа. Большая часть делигнификации при сульфитной варке включает кислотное расщепление эфирных связей, которые соединяются со многими составляющими лигнина. Лигносультонаты извлекаются из отработанных варочных жидкостей (красный или коричневый щелок) из сульфитной варки. Наиболее широко используемым промышленным процессом является процесс Ховарда, в котором 90-95% выходов лигносульфонатов кальция (номер CAS 904-76-3)

осаждаются путем добавления избытка гидроксида кальция. Сульфирование происходит в боковых цепях, а не в ароматических кольцах, как в *p*-толуолсульфокислоте, согласно следующей схеме реакции, показанной на рисунке 1. Группы R1 и R2 могут быть широким спектром групп, встречающихся в структуре лигнина [1].

Высокое содержание углерода и наличие функциональных групп делают лигносульфонаты перспективными источниками для получения пористых углеродных материалов. Благодаря своим адгезионным свойствам, лигносульфонаты могут выступать не только как источник углерода, но и как эффективное связующее при формировании монолитных изделий [2].

Вторым важным компонентом синтезируемых композитов является рисовая шелуха (РШ) — многотоннажный отход сельскохозяйственного

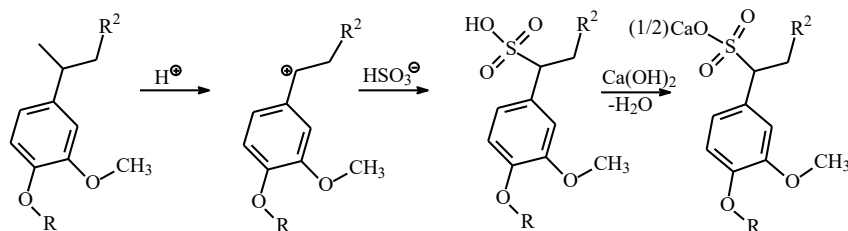


Рисунок 1 – Схема синтеза сульфированного лигнина по процессу Ховарда

производства. Особенность РШ заключается в её уникальном химическом составе, где органическая часть тесно переплетена с аморфным диоксидом кремния. При термической обработке РШ формируется углерод-кремнеземный каркас, который после химической или физической активации превращается в сорбент с развитой мезо- и микропористостью [3,4]. Однако использование порошкообразных сорбентов в промышленных масштабах часто ограничено из-за высокого гидравлического сопротивления в динамических условиях (например, в газовых потоках). Решением данной проблемы является переход от порошков к блочным изделиям сотовой структуры. Такие структуры обеспечивают: максимальную геометрическую поверхность контакта с очищаемой средой; низкий перепад давления; высокую механическую прочность и устойчивость к истиранию [5,6].

В последние годы углеродные монолитные и сотовые структуры привлекают пристальное внимание исследователей благодаря своей универсальности и широкому спектру практических применений. Направленный синтез таких структур из различной возобновляемой биомассы позволяет гибко адаптировать их физико-химические свойства и морфологию под конкретные технологические задачи.

Значительный массив исследований посвящен использованию углеродных сот в газовой фазе. Благодаря низкому аэродинамическому сопротивлению и развитой площади поверхности, сотовые монолиты (в том числе полученные путем нанесения углеродного слоя на неорганические матрицы методами погружения и методом химического газозафазного осаждения) эффективно применяются для удаления токсичных летучих органических соединений (ЛОС) и улавливания диоксида углерода [7]. Особый практический интерес представляют экструдированные монолиты на основе биомассы, такой как рисовая шелуха. Они демонстрируют превосходную многоуровневую пористость, которая критически важна для процессов селективного обогащения биогаза и улавливания CO_2 из дымовых газов, обеспечивая высокую селективность адсорбции по отношению к метану и азоту [8].

В жидкофазных процессах сотовые структуры эффективно решают проблему высокого гидравлического сопротивления, которая часто ограничивает применение порошковых и гранулированных сорбентов. Специфическая гидрофобность и сформированная микропористая сеть углеродных монолитов, синтезированных, например, из нановолокон целлюлозы, делает их высокоэффективными материалами для непрерывного и быстрого разделения сложных водомасляных эмульсий [9].

Углеродные монолиты все чаще выступают в роли структурированных носителей для промышленных катализаторов. Химическая функционализация поверхности (например, введение сульфогрупп или переходных металлов) позволяет формировать на стенках

каналов высокоактивные кислотные центры Бренстеда и Льюиса. Так, структурированные монолиты на основе отходов масличной пальмы успешно применяются в процессах глубокой переработки биомассы, в частности, выступая катализатором селективной конверсии глюкозы в ценный химический продукт [10].

Несмотря на впечатляющие результаты в указанных областях и наличие работ по отдельному использованию лигносульфонатов и рисовой шелухи, их совместное применение для создания прочных блочных изделий сотовой структуры изучено недостаточно.

Выбор метиленового голубого (МГ) в качестве тестового красителя в данном исследовании обусловлен двумя ключевыми факторами. Во-первых, с экологической точки зрения, МГ является типичным представителем катионных синтетических красителей, которые в огромных количествах используются в текстильной, кожевенной и целлюлозно-бумажной промышленности [11]. Попадание таких трудноразлагаемых и токсичных соединений в водоемы даже в минимальных концентрациях наносит серьезный ущерб водным экосистемам и здоровью человека, что делает задачу очистки промышленных стоков от МГ крайне актуальной. Во-вторых, с позиций материаловедения, молекула метиленового голубого традиционно выступает в качестве универсального стандартизированного маркера (модельного загрязняющего вещества) для оценки сорбционных характеристик пористых углеродных структур. Благодаря своим специфическим молекулярным размерам (около $1,43 \times 0,61 \times 0,4$ нм) и высокому сродству к углеродной поверхности, МГ позволяет достоверно оценить не только общую адсорбционную емкость, но и степень развития мезопористого пространства синтезированных материалов, которое необходимо для беспрепятственной диффузии крупных органических молекул [12].

Научная новизна данной работы заключается в разработке метода экструзионного формования сотовых углеродных монолитов из бинарной композиции отходов — непластичной карбонизованной рисовой шелухи (КРШ) и Са-лигносульфоната. Впервые обоснована взаимодополняющая роль компонентов: Салигносульфонат обеспечивает необходимую пластификацию массы при экструзии и формирует прочную углеродную матрицу в процессе пиролиза, удерживающую геометрическую форму блока без деформации каналов (1 мм). Ожидается, что формируемая иерархическая структура монолита с развитой мезопористостью и кислородсодержащими функциональными группами обеспечит высокое сорбционное сродство и повышенную емкость по отношению к красителям по сравнению с монокомпонентным сырьем.

Целью данной работы является разработка методики синтеза и исследование физико-химических характеристик углеродных блоков сотовой структуры, полученных на основе композиции карбонизованной рисовой шелухи и

Са-лигносульфоната, а также оценка их адсорбционной способности по отношению к органическим соединениям.

2. Эксперимент

2.1 Методика получения карбонизованной рисовой шелухи

Процесс получения образца КРШ-450 (карбонизованная рисовая шелуха при температуре 450°C) включал три стадии. На первом этапе исходную рисовую шелуху подвергали троекратному промыванию дистиллированной водой для удаления пыли, поверхностных загрязнений и водорастворимых минеральных примесей, после чего сушили в сушильном шкафу при 105°C в течение 12 ч до постоянной массы. Подготовленное сырье смешивали с 85%-ным раствором фосфорной кислоты в массовом соотношении 1:2.

Затем проводили предварительную карбонизацию при температуре 200°C со скоростью 3-5°C/мин с последующей выдержкой в течение 12 ч. После этого без стадии охлаждения температуру повышали до 450°C со скоростью 5°C/мин и выдерживали в течение одного часа.

На завершающем этапе образцы промывали водой до достижения нейтрального уровня pH. Затем проводили обесшламливание материала с помощью 1 М раствора гидроксида натрия. Наконец, образец промывали кипящей деионизированной водой до достижения pH 7-8 и сушили при температуре 105°C в течение 12 ч [13].

2.2 Методика получения и активации блоков на основе КРШ-450 и лигносульфоната

Формовочную массу готовили из молотой КРШ-450 (фракция менее 70 мкм) – 22,5 г и связующего компонента следующего состава: кальций-лигносульфонат (CAS номер 904-76-3), – 7,5 г; метилцеллюлоза – 4,1 г, полиэтиленоксид – 0,3 г и вода – 52,5 г. Формовочную массу замешивали в Z-образном смесителе и выдерживали в холодильнике в течение двух дней. Массу экструдировали через фильеру и выдерживали в сушильном шкафу, в температурном режиме со скоростью подъема температуры 2°C/мин с 20°C до 250°C (в течение ~ 2 ч). Для получения образцов монолита КРШ-лигносульф@850 экструдаты сотовой структуры были карбонизованы при 500°C со скоростью подъема

температуры 1°C/мин с изотермической выдержкой в течение 1 ч. Для развития удельной поверхности и объемов пор, блоки были активированы углекислым газом при 850°C в течение 72 мин. В ходе дальнейшей оптимизации время активации снижено до 45 мин.

2.3 Оптимизация условий синтеза углеродных блоков сотовой структуры

Исходную массу, состоящую из углеродного материала композита КРШ-лигносульф@850, органических связующих (лигносульфонат, метилцеллюлоза, полиэтиленгликоль) и воды формовали с помощью пресс-экструдера, внешний вид которого представлен на рисунке 2а.

Геометрия блоков задается конструкцией и параметрами фильеры. На рисунке 2б представлена фотография фильеры (плотность ячеек – 36 ячеек на дюйм, диаметр – 10,5 мм), использованной для изготовления партии блоков монолита КРШ-лигносульф@850.

2.4 Физико-химические методы исследования

2.4.1 Метод низкотемпературной адсорбции азота

Смесь азота с газом-носителем (гелием) пропускают через адсорбер с испытуемым образцом при температуре жидкого азота до установления адсорбционного равновесия. Затем образец нагревают до температуры полной десорбции азота с поверхности образца. Изменение концентрации азота в потоке газовой смеси при адсорбции и десорбции регистрируется. На полученной диаграмме площади пиков десорбции пропорциональны объему десорбированного газа. Для расчетов удельной поверхности использовали теорию БЭТ (Брунауэр-Эммет-Теллер). Для измерений изотерм адсорбции азота образцы блоков предварительно измельчали в агатовой ступке до фракции меньше 70 мкм.

Детальную информацию о микро-мезопористой текстуре образцов углеродных материалов получали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb-1 (Quantachrome, США) после предварительной дегазации образцов, проводимой при 150-200°C и остаточном давлении менее 0,001 мм рт.ст. Далее проводили измерения изотерм адсорбции азота при температуре жидкого азота 77 К в диапазоне относительных давлений от 0,005 до 0,991 и их стандартную обработку с использованием теории БЭТ, для расчета суммарной

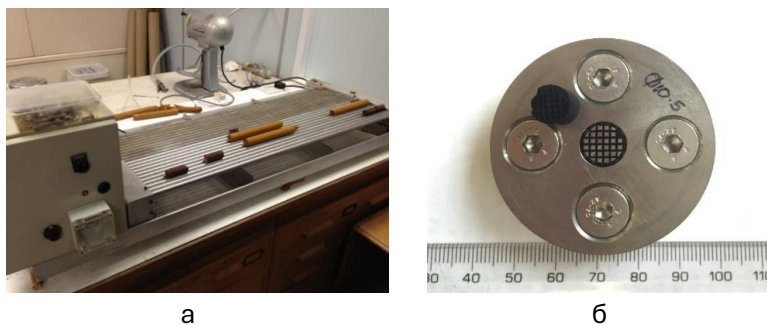


Рисунок 2 – Экструдер (а) и фильера (б) для изготовления блоков сотовой структуры из композита КРШ-лигносульф@850

удельной поверхности $S_{\text{БЭП}}$; по модели Барретт–Джойнер–Халенда (BJH), с принятием условной модели цилиндрических пор для расчета объема мезопор ($V_{\text{мезо}}$); а также по теории функционала плотности (DFT) с принятием модели щелевых/цилиндрических пор (QSDFT) для расчета удельной поверхности (S_{DFT}) и объема пор (V_{DFT}). Погрешность данного метода 10 %.

2.4.2 Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Исследования морфологии образцов углеродных материалов проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе «SEM Zeiss EVO LS 15»: для устранения эффектов зарядки на поверхность образцов в вакуумной установке Quorum Q150TES наносили тонкий проводящий слой платины толщиной 4 нм. Исследования проводили на свежих сколах целостных фрагментов сотового монолита.

2.4.3 Энергодисперсионный спектрометрический анализ (ЭДС-анализ)

Для установления полуколичественного содержания элементов в испытуемых образцах, полученные материалы были исследованы методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа на сканирующем электронном микроскопе «SEM Zeiss EVO LS 15», оснащенном ЭДС приставкой «Oxford Instruments EDS system» с использованием детектора «80 mm X-Max SDD» и программы «Aztec software plus».

2.4.4 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

РФЭС проводили с использованием системы ESCALAB 250 Xi (Thermo Scientific), снабженной Al/Kα-источником монохроматического рентгеновского излучения, полусферическим анализатором энергии электронов, магнитной линзой и видеокамерой для визуального контроля позиции анализируемой пробы.

2.5 Сорбция метиленового голубого в статических условиях

Для построения градуировочного графика зависимости концентрации красителя от оптической плотности, готовили модельные растворы: в 10 мерных колб, вместимостью 50 мл, вводили 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 мл раствора метиленового голубого (МГ) с концентрацией 1500 мг/л, объемы разбавляли дистиллированной водой до метки. Концентрации полученных калибровочных растворов составляли соответственно: 15; 30; 45; 60; 90; 120; 150; 180; 210 и 240 мг/л. Измерения оптической плотности растворов проводили на спектрофотометре модели Jenway 7300 VIS (Великобритания) при длине волны $\lambda = 664$ нм, в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду.

Для проведения сорбционных исследований в статических условиях, готовились исходные растворы метиленового голубого с концентрациями 500; 750; 1000;

1500; 2000; 2500 и 3000 мг/л. Навеску $0,1000 \pm 0,0002$ г предварительно высушенного и растертого в агатовой ступке углеродного сорбента переносили в стеклянную емкость вместимостью 100 мл, добавляли 25 мл раствора МГ, накрывали чашкой Петри и перемешивали в течение 20 минут на магнитной мешалке. Угольную суспензию переносили в центрифужные пробирки, и центрифугировали в течение 20 минут (время, предварительно установленное в рамках настоящего исследования как достаточное для достижения сорбционного равновесия), отбирали 5 мл осветленного раствора для определения оптической плотности. В случае если оптическая плотность раствора составляла больше, чем 0,8 оптических единиц, то, для соблюдения закона Бугера–Ламберта–Бера раствор разбавляли в 10 раз дистиллированной водой. По значению оптической плотности, используя градуировочный график, определяли остаточную концентрацию МГ в растворе.

Равновесную адсорбционную способность (q_e) углеродного сорбента по МГ вычисляли по формуле (1):

$$q_e = 0,025 \times (C_0 - kC_e) / m \quad (1)$$

где C_0 – концентрация исходного раствора красителя, мг/л; C_e – равновесная (остаточная) концентрация красителя в растворе после сорбции, мг/л; k – коэффициент разбавления раствора после контактирования с сорбентом; m – масса навески активного сорбента, г; 0,025 – объем раствора МГ, л.

За результат эксперимента принимали средне-арифметическое значение трех параллельных опытов, расхождение между которыми не превышало 10 мг/г.

По результатам экспериментов, в координатах C_e/q_e – C_e построены изотермы адсорбции Ленгмюра в линеаризованной форме, имеющие следующий вид:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2)$$

где C_e – равновесная концентрация МГ, мг/л; q_e – адсорбционная способность в условиях равновесия, мг/г; K_L – константа Ленгмюра, л/мг; $q_{\max}$ – максимальная сорбционная емкость моно слоя МГ (СЕ по МГ), мг/г.

Использование данного уравнения позволяет графическим методом вычислить $q_{\max}$ и K_L , что невозможно сделать непосредственно на основании экспериментальных данных уравнения (1).

Для корректного описания равновесной сорбции красителя в области полного насыщения сорбента, а также для учета энергетической неоднородности поверхности материала, экспериментальные данные дополнительно обрабатывали с помощью трехпараметрической модели Тота (3):

$$q_e = \frac{(q_{\max} \times b_T \times C_e)}{(1 + (b_T \times C_e)^t)^{\frac{1}{t}}} \quad (3)$$

где C_e – равновесная концентрация МГ в растворе, мг/л; q_e – равновесная сорбционная емкость, мг/г; $q_{\max}$ – предельная (максимальная) сорбционная емкость по модели Тота, мг/г; b_T – константа сродства Тота, л/мг; t – показатель энергетической гетерогенности поверхности сорбента ($0 < t \leq 1$).

При $t = 1$ уравнение Тота математически трансформируется в классическое уравнение Ленгмюра.

Расчет параметров модели Тота, а также построение сглаживающих кривых и оценку коэффициента детерминации (R^2) проводили методом нелинейного наименьшего квадрата с использованием программного пакета OriginPro 2024 SR1 (OriginLab Corp., США) без применения искажающих линейных трансформаций координат.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Процессы, происходящие во время карбонизации и активации

В процессе карбонизации и активации гранул КРШ-лигносульф@850 с целью получения конечного продукта могут происходить следующие реакции:

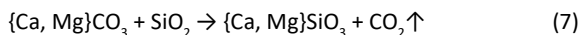
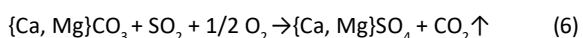
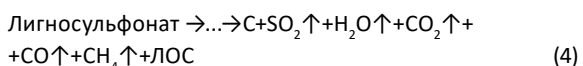
1. Сложный процесс пиролиза РШ и лигнина с выделением ЛОС (4) [14,15].

2. Выгорание углерода, вызванное термодинамически разрешённой (при температуре выше 700°C) реакцией активации паром (5).

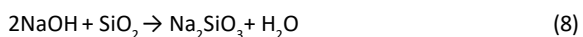
3. Сульфатирование щелочноземельных металлов (6).

4. Силикатогенез щелочноземельных металлов (7).

Эти реакции можно описать с помощью следующих формальных уравнений:



Чтобы удалить большую часть кремнезема из матрицы композита C/SiO₂ и создать больше пространства для повышения пористости, к карбонизированному/активированному предшественнику образца КРШ-лигносульф@850 была применена традиционная процедура выщелачивания, известная как десиликатизация [16]. Этот процесс направлен на устранение большей части минеральной «зола» в соответствии со следующим уравнением реакции (8):

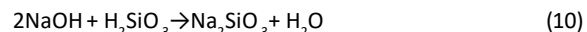
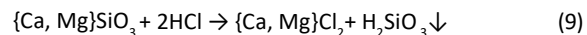


Однако проблема заключалась в том, что при анализе методом РФЭС и ЭДС образца КРШ-лигносульф@850, показанного в таблице 1, было обнаружено, что несмотря на процедуру десиликатизации, в структуре композита КРШ-лигносульф@850 сохраняется минеральный остаток, составляющий около 15 масс.%. Согласно данным РФЭС и ЭДС, этот остаток представлен силикатами кальция и магния (CaSiO₃, MgSiO₃), сульфатом кальция (CaSO₄) и остаточным диоксидом кремния (SiO₂). Возможно, сернистые группы останутся в структуре модифицированной углеродной матрицы.

Таблица 1 – Результаты сканирования методом РФЭС на содержание элементов в образце композита КРШ-лигносульф@850

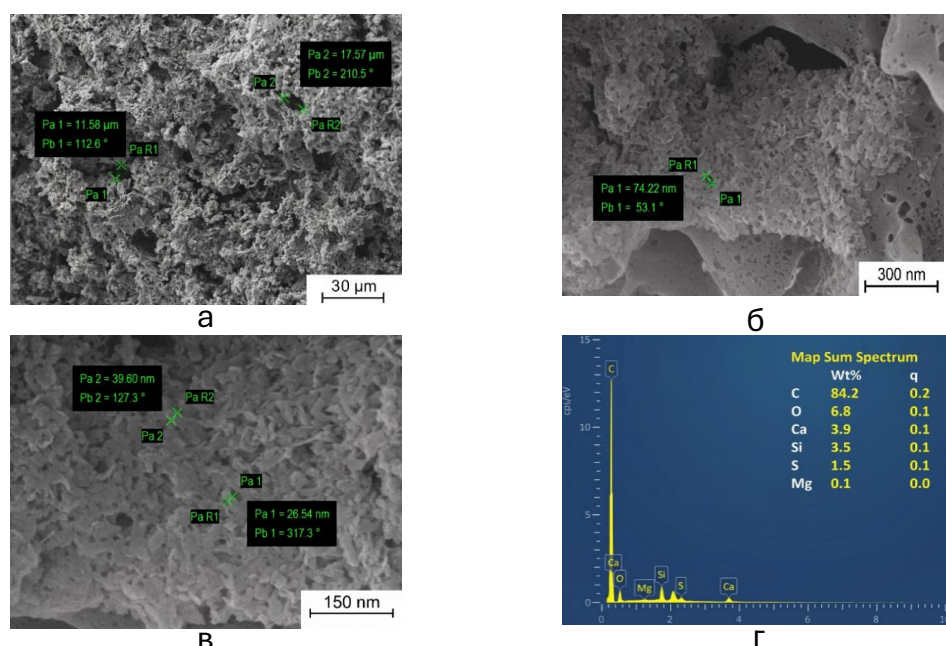
Электронная конфигурация атома	Содержание элемента, атом. %	Основные химические компоненты / фазы	Усредненная масс. доля, %
C 1s	87,5±0,2	C (углеродная матрица)	80
O 1s	8,4±0,1	CaSiO ₃	7
Mg 1s	0,6±0,1	CaSO ₄	3
Si 2p	2,1±0,1	MgSiO ₃	5
S 2p	0,3±0,1	SiO ₂	3
Ca 2p	1,1±0,03	O (остаток)	2

На данном этапе оставался открытым вопрос о целесообразности введения дополнительной стадии деминерализации (разложения силикатов Ca и Mg) по уравнению реакции (9) перед последующим удалением гидратированного кремнезёма (кремниевой кислоты) путём выщелачивания (щелочного обработки) по уравнению реакции (10), поскольку это может потенциально снизить структурную прочность монолита КРШ-лигносульф@850. Силикаты щелочноземельных металлов (а именно, Ca и Mg), т.к. они нерастворимы в р-ре NaOH.



3.2 Структурно-морфологическое исследование образцов КРШ-лигносульф@850

В целях выяснений влияния температурной обработки образцов проводили структурно-морфологические исследования пористости и текстуры полученных материалов. Электронно-микроскопические снимки образцов рисовой шелухи, активированной фосфорной кислотой с последующей десиликацией приведены на рисунке 3.



Примечание: а – (увеличение x1000); б – (увеличение x100000); в – (увеличение x200000); г – (ЭДС-спектрограмма).

Рисунок 3 – СЭМ/ЭДС-изображения монолита КРШ-лигносульф@850

Из рисунка 3 отчетливо видна сильно развитая, рыхлая и неоднородная трехмерная пористая структура. Материал состоит из крупных агрегатов с большим количеством открытых каналов, трещин и пор. Такая губчатая текстура формируется за счет удаления летучих веществ при пиролизе (850°C), агрессивного воздействия активатора (H_3PO_4), а также вымывания диоксида кремния в процессе десицикации, оставляющего после себя свободные пустоты. При большом увеличении обнаруживается уникальная морфология углеродной матрицы. Поверхность пор не является гладкой; она покрыта густой сетью ленточных или вытянутых наноструктур. Вероятно, комбинация лигносульфоната, богатого ароматическими фрагментами, и компонентов рисовой шелухи при высокотемпературной обработке способствует формированию данных углеродных структур. Развитая морфология матрицы обеспечивает высокую удельную площадь поверхности, что является критически важным фактором для процесса сорбции. Применение комбинации макроканалов (сотовая структура) и развитой мезопористой сети является критически важным для сорбции органических молекул, таких как метиленовый голубой. Макроканалы минимизируют гидравлическое сопротивление и обеспечивают быстрый транспорт молекул красителя к активным центрам, тогда как мезопоры диаметром 3-10 нм создают необходимый объем для диффузии и эффективного связывания относительно крупных молекул красителя, исключая стерические затруднения, характерные для узких микропор [18].

На рисунке 4 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота образца монолита КРШ-лигносульф@850.

Из рисунка 4 видно, что имеет место капиллярная конденсация, обусловленная наличием мезопор (2-50 нм) в материале блоков. Об этом свидетельствуют форма гистерезисной петли, образованной адсорбционной и десорбционной ветвями изотерм, которые по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером, относятся к 4-му типу, характерному для микро-мезопористых материалов [17].

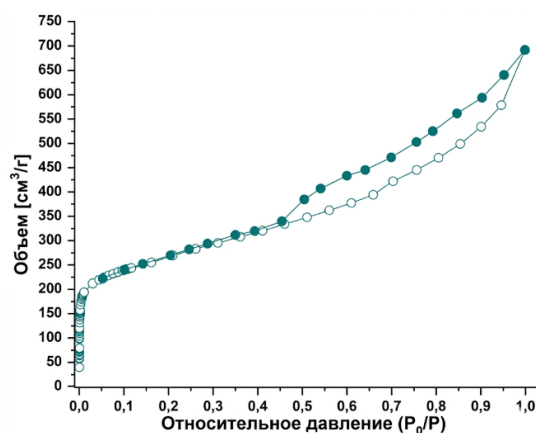


Рисунок 4 – Изотерма адсорбции-десорбции азота образца монолита КРШ-лигносульф@850

Для дальнейшего анализа полученной изотермы, проводили стандартную обработку с использованием уравнения БЭТ (для расчета суммарной удельной поверхности S_{Σ}), условной модели цилиндрических пор ВЈН, ограниченной областью мезопор. Для установления микропористости и мезопористости, используя экспериментальные изотермы как непрерывную функцию распределения объема пор от их размера, с использованием программного обеспечения «Quantachrome», были также проведены расчеты по методу DFT с принятием модели QSDFT. Метод DFT обеспечивает наиболее объективное описание текстурных характеристик пористых углеродных материалов [18-21]. Кривая дифференциального распределения пор по размерам в материале монолита КРШ-лигносульф@850, рассчитанная по методу ВЈН, представлена на рисунке 5.

Из данных распределения пор по размерам (рисунок 5) следует, что в образце монолита КРШ-лигносульф@850 основной объем мезопор соответствует максимумам, расположенным при 3 нм и 7 нм.

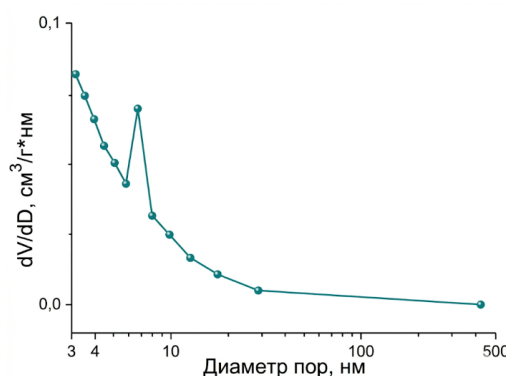


Рисунок 5 – Дифференциальное распределение пор по размерам в материале монолита КРШ-лигносульф@850, согласно модели ВЈН

Кривая дифференциального распределения пор по размерам в материале монолита КРШ-лигносульф@850, рассчитанная по методу DFT, представлена на рисунке 6.

Молекула МГ является относительно крупным катионным красителем. В сугубо микропористых материалах (диаметр пор < 2 нм) такие молекулы испытывают стерические препятствия и блокируют входы в поры. По данным низкотемпературной адсорбции азота (модели QSDFT и ВЈН, Рисунки 5 и 6), синтезированный сотовый монолит КРШ-лигносульф@850 обладает полимодальным распределением пор с преобладающим объемом мезопор в диапазоне 3-10 нм (с четким максимумом при 5 нм). Соотношение размера пор и габаритов молекулы МГ является оптимальным для обеспечения беспрепятственной внутренней диффузии и максимального доступа красителя к активным центрам поверхности, что и обеспечивает высокую сорбционную емкость.

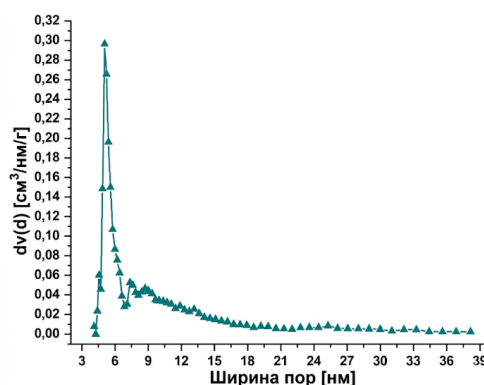


Рисунок 6 – Дифференциальное распределение пор по размерам в материале монолита КРШ-лигносульф@850, согласно модели DFT

Данные низкотемпературной адсорбции азота для КРШ-лигносульф@850 представлены в таблице 2, из которой видно, что полученные образцы характеризуются высокими значениями расчётной удельной поверхности и общего объема пор.

Таблица 2 – Текстурные характеристики монолита КРШ-лигносульф@850

Удельная поверхность, м²/г	S_{QSDFT}	$S_{ВЈН}$	S_{DR}	$S_{БЭТ}$
	1144	314	1325	960
Объем пор, см³/г	$V_{QSDFT} (V_{total})$	V_{meso}	V_{mic}	---
	0,947	0,747	0,199	---
Диаметр пор, нм	$D_{QSDFT} (D_{ave})$	$D_{ВЈН} (D_{meso})$	$D_{DR} (D_{mic})$	---
	0,55	3,13	1,33	---
Коэффициент корреляции, R²	0,997	---	0,929	0,999

В предварительных экспериментах нами было установлено, что блоки на основе КРШ-450 и лигносульфоната во время карбонизации при температуре выше 500°C подвергаются неравномерной усадке и деформации, что сказывается на их прочностных характеристиках. Чтобы устранить эту проблему, градиент подъема температуры во время карбонизации при 500°C был снижен до 1°C/мин, а время активации углекислым газом до 45 мин. Общая потеря массы блоков после сушки при карбонизации и за счет обгара составила 52,4%.

Интересно сопоставить текстурные свойства полученного монолита со свойствами порошкообразных сорбентов на основе рисовой шелухи, активированных фосфорной кислотой ($CRH-H_3PO_4$) при 450°C [13]. Несмотря на то, что у порошкового образца удельная поверхность и объем пор несколько выше ($S_{БЭТ} = 1402 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{total} = 1,407 \text{ см}^3/\text{г}$) [13], переход к формованному сотовому монолиту КРШ-лигносульф@850 позволяет сохранить

Таблица 3 – Динамика текстурных характеристик КРШ-лигносульф@850 на основных этапах термической и химической обработки

Этап обработки	Удельная поверхность S , $\text{м}^2/\text{г}$	Общий объем пор V_{total} , $\text{см}^3/\text{г}$	Основное назначение и роль стадии
1. Карбонизация (500 °С)	220	0,151	Пиролиз связующего, формирование первичного углеродного каркаса
2. Активация CO_2 (850 °С)	650	0,520	Выгорание аморфного углерода, развитие мезопористости
3. Деминерализация (NaOH/HCl)	1144	0,947	Выщелачивание кремнезема и силикатов, раскрытие блокированных пор

развитую микро-мезопористую текстуру на высоком уровне. Небольшое снижение параметров БЭТ вполне закономерно и обусловлено плотной усадкой углеродного каркаса при экструзии и термической обработке. Однако с технологической точки зрения монолитная сотовая структура имеет принципиальное преимущество перед порошкообразными аналогами: наличие сквозных параллельных каналов диаметром 1 мм полностью устраняет проблему высокого гидравлического сопротивления, слеживания и забивания фильтров. Кроме того, монолитная форма предотвращает образование вторичной углеродной пыли и унос мелкой фракции с потоком очищаемой жидкости, что обеспечивает чистоту фильтрата и исключает необходимость проведения дополнительных стадий микрофльтрации.

Сопоставление текстурных характеристик материала на ключевых стадиях его подготовки (таблица 3) наглядно подтверждает физико-химическую необходимость и последовательность каждого этапа обработки.

На этапе карбонизации за счет пиролиза Са-лигносульфоната формируется первичный углеродный каркас со скромными значениями удельной поверхности ($220 \text{ м}^2/\text{г}$) и объемом пор $0,151 \text{ см}^3/\text{г}$. Последующая активация углекислым газом при 850 °С обеспечивает глубокое выгорание аморфного углерода по реакции Будуара (11), что сопровождается ростом площади поверхности до $650 \text{ м}^2/\text{г}$.

Заключительная химическая деминерализация вымывает неактивные минеральные фазы диоксида

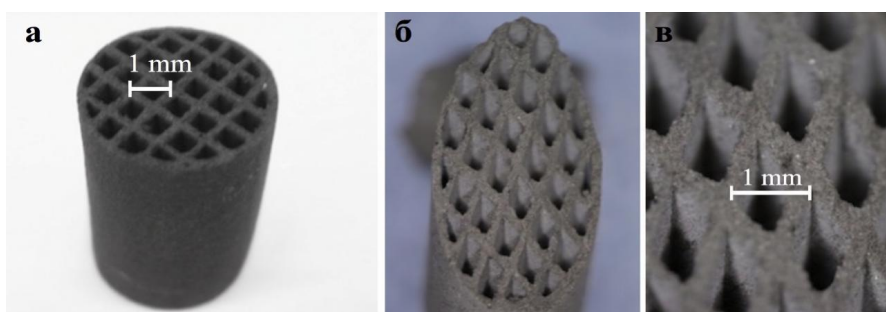
кремния и силикатов (реакции 8-10), высвобождая блокированное пористое пространство. Это обеспечивает кратный рост удельной поверхности до $1144 \text{ м}^2/\text{г}$ (по QSDFT) и общего объема пор до $0,947 \text{ см}^3/\text{г}$, что полностью оправдывает выбранную многостадийную схему подготовки.

Стадия карбонизации блоков необходима для удаления экструзионных добавок из пористой структуры и преобразования лигносульфоната в углерод. А «физическая» активация углекислым газом [22,23] – для увеличения пористого пространства в материале блока за счет обгара в результате химической реакции (11):



Проведены исследования морфологии полученных блочных изделий сотовой структуры на основе карбонизованной и активированной рисовой шелухи (КРШ). Для визуализации и оценки целостности и структуры каналов, была проведена макросъемка образцов блоков с использованием камеры высокого разрешения «Canon EOS Mark III» при пятикратном увеличении, с разрешением 20 Мрх. Образцы блоков предварительно препарировались под различными углами по отношению к направляющей каналов в блоках. На рисунке 7 приведены фотографии внешнего вида (рисунок 7а) и геометрии каналов диагонального среза блоков (рисунок 7 б, в).

Как видно на рисунке 7а, размер канала составляет 1 мм. Такая унификация ячеек свидетельствует о

**Рисунок 7** – Снимки блоков сотовой структуры на основе монолита КРШ-лигносульф@850, полученные при помощи оптической камеры «Canon EOS Mark III»

стабильности технологии формования сорбента. Регулярная сотовая структура (рисунки 7б и 7в) минимизирует гидравлическое сопротивление. Размер канала в 1 мм обеспечивает оптимальный баланс между площадью активной поверхности сорбента, контактирующей с потоком, и его пропускной способностью, что критически важно при масштабировании процессов очистки сточных вод.

3.3 Исследование возможности применения монолита КРШ-лигносульф@850

Разработанный сотовый сорбент с упорядоченной структурой каналов (диаметром 1 мм) обладает высоким потенциалом для интеграции в системы очистки сточных вод промышленных предприятий. Данная архитектура особенно эффективна для сорбционного удаления стойких органических соединений, к числу которых относятся синтетические красители, широко используемые в текстильной промышленности [24]. Для подтверждения данной гипотезы нами проведен опыт по сорбции метиленового голубого монолитом КРШ-лигносульф@850.

Данные адсорбции МГ на образце монолита КРШ-лигносульф@850 (для 6 исходных концентраций, полученные по результатам 3 параллельных измерений) приведены в таблице 4.

Линеаризованная изотерма Ленгмюра по данным адсорбции МГ на образце монолита КРШ-лигносульф@850, на основании данных таблицы 4, представлена на рисунке 8.

Согласно расчетным данным, представленным на рисунке 8а, коэффициент корреляции (R^2) для образца монолита КРШ-лигносульф@850 на основе КРШ450 и лигносульфоната оказался высокими (до 0,999), что является критерием хорошего соответствия с моделью Ленгмюра, значение $q_{\max}$ (СЕ по МГ) составило 283 мг/г.

Для описания равновесной сорбции метиленового голубого на монолите КРШ-лигносульф@850 и корректного учета поведения системы в области насыщения,

Таблица 4 – Данные оптической плотности, концентраций МГ для определения адсорбции q на материале монолита КРШ-лигносульф@850

Образец	C_e , мг/л	k	C_e , мг/л	q_e , мг/г	C_e/q_e , г/л
монолит КРШ-лигносульф@850	500	1	4,5	123,88	0,03633
	750	1	22,4	181,877	0,12371
	1000	1	80,0	230,0	0,34783
	1500	5	412	272,0	1,51471
	2000	5	879	280,25	3,13649
	2500	10	1385	278,75	4,96861

экспериментальные данные были обработаны с применением трехпараметрической модели Тота (Toth) (рисунок 8б). Данная модель специально разработана для описания процессов на энергетически неоднородных поверхностях с плавным выходом на предел сорбционной емкости.

Как видно из рисунка 8б, модель Тота с достаточной точностью описывает экспериментальные зависимости во всем диапазоне концентраций ($R^2 = 0,9985$). Рассчитанное значение сорбционной емкости ($q_{\max} = 283,4$ мг/г) согласуется с экспериментальными данными в области насыщения (278,75-280,25 мг/г). Значение параметра гетерогенности $t = 0,482$ ($t < 1$) указывает на энергетическую неоднородность активных центров поверхности сотового монолита, связанную с сочетанием различных видов взаимодействия красителя с сорбентом (физическая адсорбция в мезопорах, межмолекулярное π - π сопряжение ароматических структур сорбента с молекулами красителя, а также ионообменные взаимодействия с кислородсодержащими функциональными группами) [25].

Детальное установление преобладающего вклада каждого из указанных механизмов требует проведения

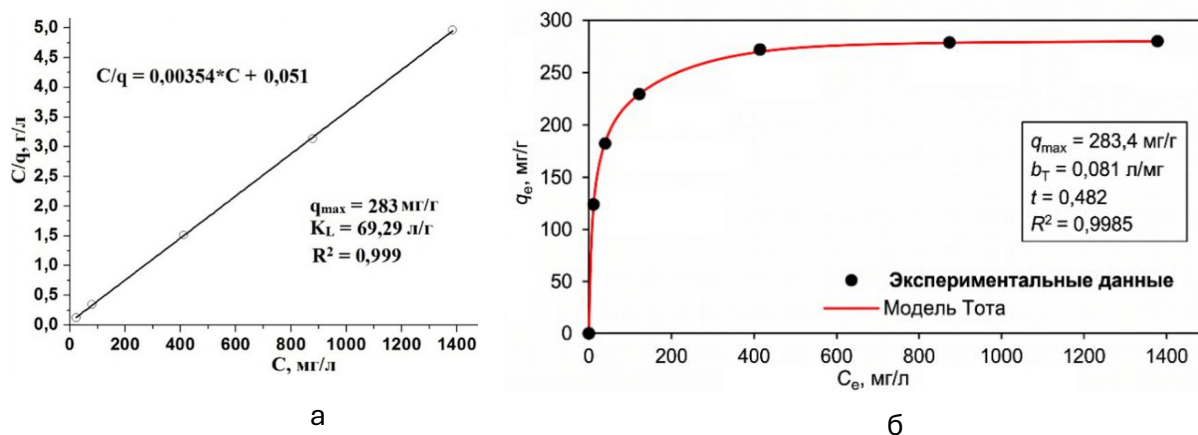


Рисунок 8 – Моделирование равновесной адсорбции МГ на образце монолита КРШ-лигносульф@850: а) модель Ленгмюра; б) нелинейная аппроксимация по модели Тота

дополнительных спектроскопических исследований (например, ИК-спектроскопии высокого разрешения) и является задачей дальнейших изысканий.

Для объективной оценки эффективности полученного монолитного сорбента КРШ-лигносульф@850 было проведено сопоставление его максимальной сорбционной емкости по отношению к метиленовому голубому с ранее описанными в литературе углеродными сорбентами на основе растительных отходов (таблица 5).

Как видно из представленных данных, разрабатываемый монолитный материал демонстрирует превосходящие сорбционные характеристики, существенно превосходя большинство известных аналогов. В частности, емкость сорбента КРШ-лигносульф@850 практически в 7 раз превышает показатели золы от рисовой шелухи (40,6 мг/г) и более чем в 3,6 раза показатель азотнокислотно-модифицированного углеродного сорбента из тростника.

Даже в сравнении с химически модифицированными растительными матрицами, такими как щелочно-модифицированная (131,1 мг/г) и карбоксиметилированная (191,4 мг/г) пшеничная солома [33], монолит КРШ-лигносульф@850 показывает сорбционную емкость выше. Ближайшим по эффективности среди рассматриваемых материалов является сорбент на основе кожуры банана, модифицированной серной кислотой ($q_{\max} = 250$ мг/г). Однако такой материал не доступен для нашего региона. Таким образом, монолитный сорбент КРШ-лигносульф@850 представляет собой крайне перспективный и высокоэффективный материал для очистки водных сред от органических красителей.

Следует отметить, что приведенные исследования сорбции метиленового голубого проводились в статическом режиме на измельченном образце монолита. Проведение исследований в статических условиях является необходимым начальным этапом, позволяющим

определить предельное значение сорбционной емкости, параметры равновесного распределения красителя и характер его взаимодействия с активной поверхностью сорбента в отсутствии внешнедиффузионного и гидродинамического переноса. Хотя в данной работе экспериментальная регенерация не проводилась, высокая стабильность сотового каркаса КРШ-лигносульф@850 позволяет прогнозировать его пригодность к многократной регенерации (химической промывкой или термообработкой), что будет изучено в дальнейших исследованиях. Дальнейшие исследования авторов будут также направлены на изучение кинетики сорбции в проточных условиях с оценкой влияния линейной скорости потока, геометрии каналов, высоты слоя сорбента и построением выходных кривых.

4. Заключение

В настоящей работе методом карбонизации с последующей физико-химической активацией синтезированы сотовые композиционные монолиты на основе рисовой шелухи и лигносульфоната кальция. Комплексный анализ методом РФЭС и ЭДС показал, что сорбционный материал КРШ-лигносульф@850 содержит около 15 масс. % нерастворимых минеральных фаз (CaSiO_3 , MgSiO_3 , CaSO_4 и SiO_2). Несмотря на наличие минерального остатка, полученный монолит характеризуется развитой микро- и мезопористой структурой: удельная площадь поверхности составляет 1144 м²/г (по QSDFT) и 960 м²/г (по БЭТ), а объем пор достигает 0,947 см³/г (QSDFT) и 0,747 см³/г (BJN).

Исследования сорбции метиленового голубого в статических условиях подтвердили высокую эффективность полученного материала. Процесс равновесной адсорбции адекватно описывается моделью Ленгмюра ($R^2 = 0,999$) и моделью Тота ($R^2 = 0,9985$) с предельной сорбционной

Таблица 5 - Сопоставление сорбционной емкости КРШ-лигносульф@850 по метиленовому голубому с аналогами из растительного сырья

Сорбенты	$q_{\max}$, мг/г	Источник
Активированный уголь из пальмового волокна	110,8	[25]
Сернокислотно-модифицированная банановая кожура	250,0	[26]
Немодифицированная хвоя сосны	126,5	[27]
Немодифицированные листья кокосовой пальмы	112,3	[28]
Зола рисовой шелухи	40,6	[29]
Немодифицированные листья лотоса	221,7	[30]
Плазмомодифицированная скорлупа грецкого ореха	175,2	[31]
Азотнокислотно-модифицированный углеродный сорбент из тростника	77,3	[32]
Модифицированная щелочью пшеничная солома	131,1	[33]
Карбоксиметилированная пшеничная солома	191,4	[33]
Монолит КРШ-лигносульф@850	283,4	Данная работа

емкостью $q_{\max} = 283,4$ мг/г. Значение параметра гетерогенности $t = 0,482$ ($t < 1$) указывает на энергетическую неоднородность активных центров поверхности сотового монолита. Сравнительный анализ демонстрирует высокие сорбционные показатели материала КРШ-лигносульф@850 по отношению к катионным красителям среди сорбентов на основе растительного сырья.

Направлением дальнейших исследований является масштабирование процесса синтеза и проведение динамических сорбционных испытаний сотовых блоков в проточных условиях с оптимизацией гидродинамических параметров.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МНВО РК по проекту грантового финансирования AP23485436 «Разработка портативных гибридных фильтров для воды на основе модифицированных нанопористых углеродных монолитов сотовой структуры и криогелей, полученных из возобновляемой биомассы».

Описание вклада авторов CRediT

Жандосов Ж.М. – курирование данных, методология исследования, визуализация; Ченчик Д.И. – обработка данных, методология исследования, визуализация; Сабитов А.Н. – обработка данных, визуализация, написание оригинального черновика; Бийсенбаев М.А. – обработка данных, методология исследования; Керимкулова А.Р. – методология исследования, визуализация; Жылыбаева Н.К. – методология исследования, визуализация; Досжанов Е.О. – обработка данных, методология исследования; Байменов А.Ж. – обработка данных, методология исследования.

Заявление о конфликте интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

- Hu L, Khan MA, Zhou X (2018) Adv Energy Mater 8(26):1801072. <https://doi.org/10.1021/bk-2014-1186.ch011>
- Li W, Shi J (2023) Front Bioeng Biotechnol 11:1121027. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2023.1121027>
- Керимкулова А, Ермолданов Е, Асанбек Н, Атаманов М, Жумагалиева А, др. (2026) Горение и плазмохимия 24(1):35–46. [https://doi.org/10.18321/cpc24\(1\)35-46](https://doi.org/10.18321/cpc24(1)35-46)
- Sabitov A, Atamanov M, Doszhanov O, Saurykova K, Tazhu K, et al. (2024) Molecules 29:3786. <https://doi.org/10.3390/molecules29163786>
- Vieira FR, Magina S, Evtuguin DV, Barros-Timmons A (2022) Materials 15:6182. <https://doi.org/10.3390/ma15176182>
- Jadhav L, Patil R, Patil SV, Mishra S, Patil V (2025) In: Jawaid M, Ahmad A, Meraj A (eds) Handbook of Lignin. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-96-7633-0_70
- Moreno-Castilla C, Pérez-Cadenas AF (2010) Materials 3(2):1203–1227. <https://doi.org/10.3390/ma3021203>
- Ortega-Ortiz H., Bernardo M., Matos I., Fonseca I., Mota J.P.B, et al. (2026) Adsorption 32:14. <https://doi.org/10.1007/s10450-026-00687-y>
- Ferry MA, Maruyama J, Asoh T, Uyama H (2021) RSC Advances 11(4):2202–2212. <https://doi.org/10.1039/d0ra08950h>
- Sandoval-Montoya G, Palacio R, López D, Santa JF, Laverde J, Buitrago-Sierra R (2026) Inorganics 14:211. <https://doi.org/10.3390/inorganics14080211>
- Fito J, Abewaa M, Mengistu A, Angassa K, Ambaye AD, Moyo W, Nkambule T (2023) Sci Rep 13(1):5427. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-32341-w>
- Elewa K, Tawfic AF, Tarek M, Al-Sagheer NA, Nagy NM (2025) Sci Rep 15(1):17633. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-01461-w>
- Жандосов Ж, Байменов А, Сабитов А, Досжанов Е, Ченчик Д, Керимкулова А, Жылыбаева Н, Мансуров З (2026) Горение и плазмохимия 24(1):21–34. [https://doi.org/10.18321/cpc24\(1\)21-34](https://doi.org/10.18321/cpc24(1)21-34)
- Beis SH, Mukkamala S, Hill N, Joseph J, Baker C, Jensen B, Stemmler EA, Wheeler MC, Frederick BG, van Heiningen A, Berg AG, DeSisto WJ (2010) BioResources 5(3):1408–1424. <https://doi.org/10.15376/biores.5.3.1408-1424>
- Brebu M, Cazacu G, Chirila O (2011) Cellulose Chem Technol 45(1-2):43–50.
- Ismagilov ZR, Shikina NV, Andrievskaya IP, Rudina NA, Mansurov ZA, Burkitbaev MM, Biisenbaev MA, Kurmanbekov AA (2009) Catal Today 147S:58–65. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.043>
- Manz TA, Delgass WN (2026) ACS Omega 11(14):22171–22197. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c13463>
- González S, Jaramillo-Fierro X (2025) Int J Mol Sci 26(4):1756. <https://doi.org/10.3390/ijms26041756>
- Neimark AV, Lin Y, Ravikovitch PI, Thommes M (2009) Carbon 47(7):1617–1628. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.050>
- Zoccante A, D'Amore M, Guido CA, Fortunelli A, Conter G, Marchese L, Cossi M (2025) ACS Omega 10(29):31623–31637. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c02479>
- Gor GY, Thommes M, Cychosz KA, Neimark AV (2012) Carbon 50:1583–1590. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.037>
- Yan L, Liu H, Yang Y, Dai L, Si C (2025) Carbon Energy 7:e662. <https://doi.org/10.1002/cey2.662>
- Mergbi M, Galloni MG, Aboagye D, Elimian E, Su P, Ikram BM, Nabgan W, Bedia J, Amor HB, Contreras S, Medina F, Djellabi R (2023) Environ Sci Pollut Res Int 30(30):74544–74574. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27484-2>
- Crini G (2006) Bioresour Technol 97(9):1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>

- 25 Maia LS, da Silva AIC, Carneiro ES, Monticelli FM, Pinhati FR, Mulinari DR (2021) J Polym Environ 29(4):1162–1175. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01951-0>
- 26 Jawad AH, Rashid RA, Ishak MAM, Ismail K (2018) J Taibah Univ Sci 12(6):809–819. <https://doi.org/10.1080/16583655.2018.1519893>
- 27 Yagub MT, Sen TK, Ang HM (2012) Water Air Soil Pollut 223:5267–5282. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1277-3>
- 28 Jawad AH, Rashid RA, Mahmoud RMA, Ishak MAM, Kasim NN, Ismail K (2015) Desalin Water Treat 57:8839–8853. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1026282>
- 29 Phihusut D, Chantharat M (2017) Environ Nat Resour J 15:30–38. <https://doi.org/10.14456/ennrj.2017.1>
- 30 Han X, Wang W, Ma X (2011) Chem Eng J 171:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.067>
- 31 Giannoulia S, Meropoulis S, Daletou MK, Aggelopoulos CA (2026) J Environ Sci 165:79–92. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2025.07.042>
- 32 Wang Y, Zhang Y, Li S, Zhong W, Wei W (2018) J Mol Liq 268:658–666. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.085>
- 33 Sodkouieh SM, Kalantari M, Shamspur T (2023) Korean J Chem Eng 40:873–881. <https://doi.org/10.1007/s11814-022-1230-0>

Информация об авторах:

Ж.М. Жандосов – к.х.н., ВНС лаборатории нанобиотехнологии Института проблем горения (Алматы, Казахстан; e-mail: jandosovj@gmail.com);

Д.И. Ченчик – к.х.н., ВНС лаборатории нанобиотехнологии Института проблем горения (Алматы, Казахстан, e-mail: dmitriychenik@gmail.com);

А.Н. Сабитов – к.х.н., старший преподаватель кафедры химии Казахского национального женского педагогического университета (Алматы, Казахстан, e-mail: aitugans@mail.ru);

М.А. Бийсенбаев – к.х.н., ВНС лаборатории нанобиотехнологии Института проблем горения (Алматы, Казахстан, e-mail: bijesenbay@gmail.com)

А.Р. Керимкулова – к.х.н., доцент Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева (Алматы, Казахстан, e-mail: almusha_84@mail.ru);

Н.К. Жылыбаева – к.х.н., ВНС лаборатории нанобиотехнологии Института проблем горения (Алматы, Казахстан; e-mail: iscr30@mail.ru);

Е.О. Досжанов – PhD, доцент кафедры ЮНЕСКО по устойчивому развитию КазНУ имени аль-Фараби, ВНС Института проблем горения (Алматы, Казахстан; e-mail: doszhanov_yerlan@mail.ru);

А.Ж. Байменов – к.х.н., Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева (Алматы, Казахстан; e-mail: alzhap.baimenov@alumni.nu.edu.kz).