

Механизм термохимического превращения отхода переработки пшеницы в процессе термической обработки

Тасибеков Х.С., Кишибаев К.К.,
Бекишев Ж.Ж.*, Токпаев Р.Р.,
Исмаилова А.Г., Нечипуренко С.В.,
Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.

Центр физико-химических методов
исследования и анализа,
Казахский национальный университет
имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com

Исследована термическая деструкция отходов переработки пшеничного зерна из Алматинской и Южно-Казахстанской областей. Сформированы структуры получаемых продуктов в зависимости от температуры проведения процесса карбонизации и изучены основные физико-химические характеристики получаемого углеродного материала на основе отхода переработки пшеничного зерна (ОППЗ) с использованием термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и ЭПР-спектроскопии. Анализ элементного состава изученных образцов сорбционного материала показал, что в составе полученного углеродного материала содержание углерода составляет 75,08-76,12%, что в свою очередь может обуславливать достаточно высокую степень сорбционной способности данного материала, а также его механической прочности. Полученные углеродные материалы на основе ОППЗ модифицировали нитратом аммония (NH_4NO_3) для улучшения его физико-химических характеристик, таких как: удельная поверхность, пористость и адсорбционная емкость по йоду. Показано, что структурные преобразования отхода переработки пшеничного зерна (отрубы) в процессе термической обработки независимо от температуры (в изучаемом интервале) протекают через стадию образования свободных радикалов. Концентрация образующихся при этом свободных радикалов, а также состав графитоподобной компоненты получаемых продуктов определяются температурными показателями процесса.

Ключевые слова: отходы переработки; пшеничное зерно; углеродный материал; термическая деструкция; физико-химические методы.

Термиялық өңдеу процесіндегі бидай қалдықтырын қайта өңдеудің термохимиялық айналу механизмі

Тасибеков Х.С., Кишибаев К.К.,
Токпаев Р.Р., Бекишев Ж.Ж.*,
Исмаилова А.Г., Нечипуренко С.В.,
Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.

Физикалық-химиялық зерттеу және талдау
әдістері орталығы, әл-Фараби атындағы
Қазақ ұлттық университеті,
Алматы, Қазақстан
*E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com

Алматы және Оңтүстік Қазақстан облыстарының бидай дәндерін қайта өңдеу қалдықтарының термиялық деструкциясы зерттелді. Карбонизация процесінің температурасына байланысты алынған өнімдердің құрылымы қалыптастырылды және бидай дәндерін қайта өңдеудің қалдықтары (БДҚӨҚ) негізінде алынатын көміртектік материалдың негізгі физико-химиялық сипаттамалары қарастырылды. Зерттеуде келесі әдістер қолданылды: термогравиметрлік талдау, дифференциалдық сканирлеуіш калориметрия, ИҚ-спектроскопия және ЭПР-спектроскопия. Алынған көміртектік материал құрамында көміртек мөлшері 75,08-76,12% екенін зерттелген сорбциялық материал үлгілері құрамының элементтік талдауы көрсетті. Бұл өз кезегінде, сорбциялық материалдың сыйымдылығы және оның механикалық беріктігінің жеткілікті жоғары дәрежесін тудыруы мүмкін екенін түсіндіре алады. Меншікті бет, кеуектілік және йод бойынша адсорбциялық сыйымдылығы сияқты физико-химиялық сипаттамаларын жақсарту үшін БДҚӨҚ негізінде алынған көміртектік материалдар аммоний нитратымен (NH_4NO_3) түрлендірілді. Зерттелген интервалдағы температураға тәуелсіз бидай дәндерінің қайта өңдеу қалдықтарының (кебек) құрылымдық өзгерістері еркін радикалдар түзілу сатысы арқылы өтетіні көрсетілді. Түзілетін еркін радикалдардың концентрациясы және алынған өнімдердің графит тәрізді компонентасы құрамы процестің температуралық көрсеткіштерімен анықталады.

Түйін сөздер: қайта өңдеу қалдықтары; бидай дәні; көміртекті материал; термиялық деструкция; физико-химиялық әдістер.

Mechanism of the thermochemical transformation of wheat grain's processing waste during heat treatment

Tassibekov Kh.S., Kishibayev K.K.,
Tokpayev R.R., Bekishev Zh.Zh.*,
Ismailova A.G., Nechipurenko S.V.,
Efremov S.A., Naurzybayev M.K.

Center of Physical and Chemical Methods
of Research and Analysis, al-Farabi Kazakh
National University, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com

The thermal destruction of wheat grain's processing wastes from Almaty and South Kazakhstan regions was studied. The structure of the products obtained depending on the temperature of the carbonization process was formed, and the basic physico-chemical characteristics of the obtained carbon material based on the wheat grain's processing waste (WGPW) were studied using thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, IR spectroscopy and EPR spectroscopy. The analysis of the elemental composition of the obtained samples of the sorption material showed that the carbon content in the composition of the obtained carbon material is 75.08 - 76.12%, which in turn can cause a sufficiently high degree of sorption capacity of this material, as well as its mechanical strength. The obtained carbon materials based on WGPW were modified with ammonium nitrate (NH_4NO_3) to improve its physico-chemical characteristics, such as specific surface area, porosity and adsorption capacity by iodine. It is shown that structural transformations of the processing waste of wheat grain (bran) in the process of heat treatment irrespective of temperature (in the studied interval) proceed through the stage of formation of free radicals. The concentration of free radicals formed in this process, as well as the composition of the graphite-like component of the products obtained, are determined by the temperature indices of the process.

Keywords: processing waste; wheat grain; carbonaceous material; thermal degradation; physicochemical methods.



Механизм термохимического превращения отхода переработки пшеницы в процессе термической обработки

Тасибекоев Х.С., Кишибаев К.К., Бекишев Ж.Ж.*, Токпаев Р.Р.,
Исмаилова А.Г., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.

Центр физико-химических методов исследования и анализа,
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com

1. Введение

Выпуск новых углеродсодержащих материалов с заданными свойствами на основе безотходных технологий, рационального использования природных ресурсов путем вовлечения в переработку возобновляемого сырья является одной из актуальных задач науки и производства [1]. В настоящее время утилизация отходов и получение из них вторичных материалов превратились в вид деятельности, приносящий многомиллионные прибыли, и отличаются высокими темпами роста. Так, растущие потребности различных отраслей промышленности Казахстана в углеродсодержащих материалах могут быть удовлетворены посредством использования отходов переработки пшеничного зерна (отрубы). Данное растительное сырье в Казахстане имеется в достаточных количествах для его промышленного использования. Ежегодно при послеуборочной обработке и переработке зерна в Казахстане образуется порядка 3-4 млн. тонн отходов [2].

Объемы мирового и казахстанского потребления углерода за последние годы значительно выросли. Однако предприятия пищевой и химической отраслей страны испытывают дефицит отечественных углеродных материалов в связи с отсутствием собственного казахстанского производства, многие из них вынуждены импортировать данные материалы из зарубежных стран. Поэтому, на протяжении ряда лет внимание многих исследователей привлекает идея создания углеродных материалов полифункционального назначения с низкой себестоимостью из углеродсодержащих отходов как минерального, так и растительного происхождения [3-6].

2. Эксперимент

Объектом исследования являлся отход переработки пшеничного зерна (отрубы) (ОППЗ), содержащий целлюлозу, лигнин, а также вещества, растворимые в спиртобензольной смеси и горячей воде.

Исследованы технологические режимы получения пористых углеродных материалов на основе ОППЗ, а также методы модифицирования их сорбционных свойств (обработка исходного сырья азотными соединениями). Термообработку сырья осуществляли в инертной атмосфере в температурном интервале 700-800°C при скорости нагрева 15-20°C/мин и времени выдержки 30 мин (при заданной температуре). После процесса карбонизации полученный углеродный материал активировали перегретым водяным паром при температуре 850-900°C [7].

Для изучения состава и структуры продуктов термической обработки, а также механизма термохимического превращения использовали ИК-спектроскопию и методы электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) [8-9].

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре ИМРАСТ 410 (США) в виде пресс-таблеток с KBr (концентрация исходного вещества составляла 1,5-3%) в области 400-7000 см⁻¹.

ЭПР-спектры снимали на модернизированном спектрометре ЭПР фирмы JOEL гомодинного типа, работающем в 3 см диапазоне длин волн, при комнатной температуре и при оптимальных условиях регистрации спектров (используемая величина микроволновой мощности исключала эффекты насыщения линии ЭПР, а амплитуда модуляции магнитного поля – уширение линии ЭПР).

Спектры изучаемых образцов записывали между 3 и 4 компонентами реперного образца, в качестве которого использовали ионы Mn^{2+} в MnO . Знание параметров позволило определить g -фактор и ширину линий ЭПР исследуемых образцов. Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) в изучаемых образцах находили путем сравнения площадей их спектров с площадью спектра калиброванного эталонного образца.

3. Результаты и обсуждение

Термическая обработка отхода переработки пшеничного зерна в области 50-150°C сопровождается эндотермическим эффектом, связанным с потерей свободной воды. В интервале температур 150-750°C имеет место разложение обеих составляющих ОППЗ – углеводной (целлюлозы) и ароматической (лигнина). Происходит структурирование и выгорание углистого остатка. Полное разложение исходного сырья заканчивается при температуре 750±50°C.

Потеря массы отхода переработки пшеничного зерна достигает 75%.

Дериватограммы процесса карбонизации образцов ОППЗ характеризуются эндотермическими и экзотермическими эффектами (рисунки 1-2), которые свидетельствуют о разложении его основных компонентов: целлюлозы, лигнина и др. веществ. В интервале температур 95-105°C наблюдается эндотермический эффект, связанный с удалением адсорбированных молекул воды. Экзотермический эффект в интервале температур 218-332°C свидетельствует о протекании химических реакций деструкции с поглощением тепла и выгорании неструктурированного углерода, а также разложении летучих органических веществ. Потеря веса исходного образца при этом достигает 44-45%. При дальнейшем нагреве образцов протекает серия экзо- и эндотермических реакций, которые связаны с конденсационно-деструктивными и окислительными процессами в твердом остатке. Полное выгорание органического вещества происходит при 889-911°C. Общая потеря массы при этом составляет 79,69-84,19%.

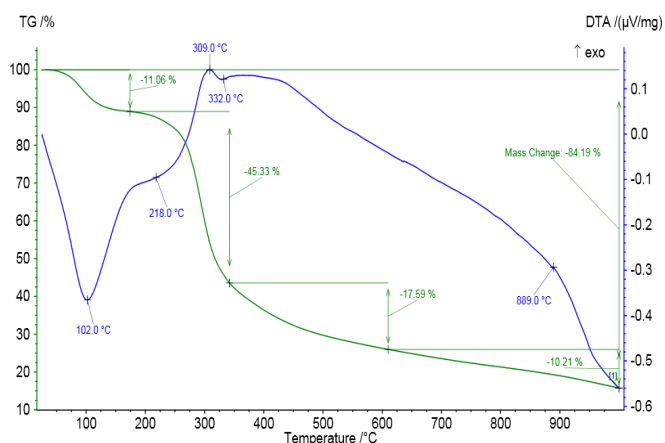


Рисунок 1 – Кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) процесса карбонизации ОППЗ Алмадинской области

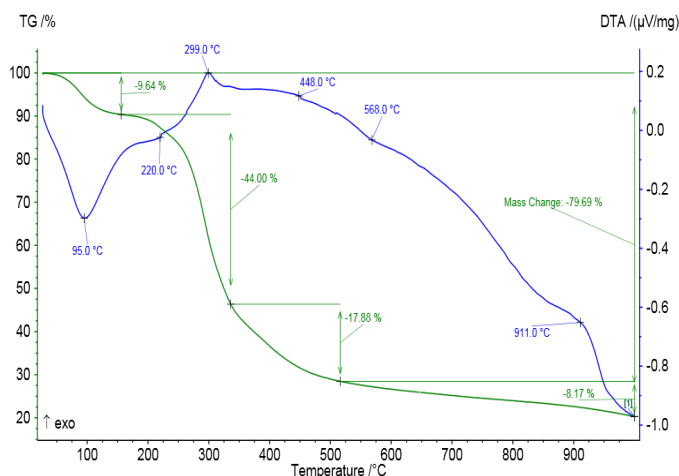


Рисунок 2 – Кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) процесса карбонизации ОППЗ Южно-Казахстанской области

Целью проведения термогравиметрического анализа является изучение изменения массы и реакционной способности углеродных материалов в процессах карбонизации и термоокислительной деструкции, а при проведении дифференциальной сканирующей калориметрии изучаются тепловые эффекты деструкции и карбонизации углеродного материала ОППЗ.

Из полученных термограмм видно, что углеродный материал на основе отхода переработки пшеничного зерна из Алматинской области после процесса карбонизации теряет большую массу (84,19%), чем углеродный материал на основе ОППЗ из Южно-Казахстанской области (79,69%). Эти результаты показывают, что ОППЗ из Южно-Казахстанской области является термически устойчивым к высоким температурам и имеет более высокое содержание углерода по сравнению с ОППЗ из Алматинской области.

В ИК-спектрах отхода переработки пшеничного зерна (рисунок 3), подвергнутого термообработке при $750 \pm 50^\circ\text{C}$ (данные по выходу и элементному составу полученных твердых продуктов представлены в таблице 1), в результате разрыва химических связей и отщепления слабо связанных радикалов исчезают полосы, обусловленные колебаниями функциональных групп образующих полимеров, и наблюдается появление полосы валентных колебаний сопря-

женных $\text{C}=\text{C}$ -связей в области 1600 см^{-1} (рисунок 4), что свидетельствует о деструкции последних и формировании полиядерной углеродной структуры [10].

В составе полученного углеродного материала, сырье которого предварительно обрабатывали азотным соединением, содержание углерода составляет 76,05%, что в свою очередь может обуславливать достаточно высокую сорбционную способность, а также механическую прочность.

Полученные углеродные материалы на основе ОППЗ модифицировали нитратом аммония для улучшения его физико-химических характеристик, таких как: удельная поверхность, пористость и адсорбционная емкость по йоду.

ИК-спектроскопические исследования показали, что качественный состав функциональных групп исследуемых образцов представлен соединениями с карбоксильной ($1000\text{-}1300\text{ см}^{-1}$), гидроксильной и амино- ($3500\text{-}3300\text{ см}^{-1}$) группами, что характеризует сходство продукта термообработки ОППЗ с промышленными активированными углями растительного происхождения. Кроме того, наличие на ИК-спектрах исходного сырья (рисунок 3) характеристических полос поглощения гидроксильных групп ($3400, 1647\text{ см}^{-1}$), CH_2 (2926 см^{-1}), NH ($2075,51\text{ см}^{-1}$), $\text{C}=\text{C}$, сопряженный с $\text{C}=\text{O}$ ($1546,66\text{ см}^{-1}$), $\text{C}-\text{OH}$ ($1045,84\text{ см}^{-1}$) свидетельствуют о его целлюлозной структуре.

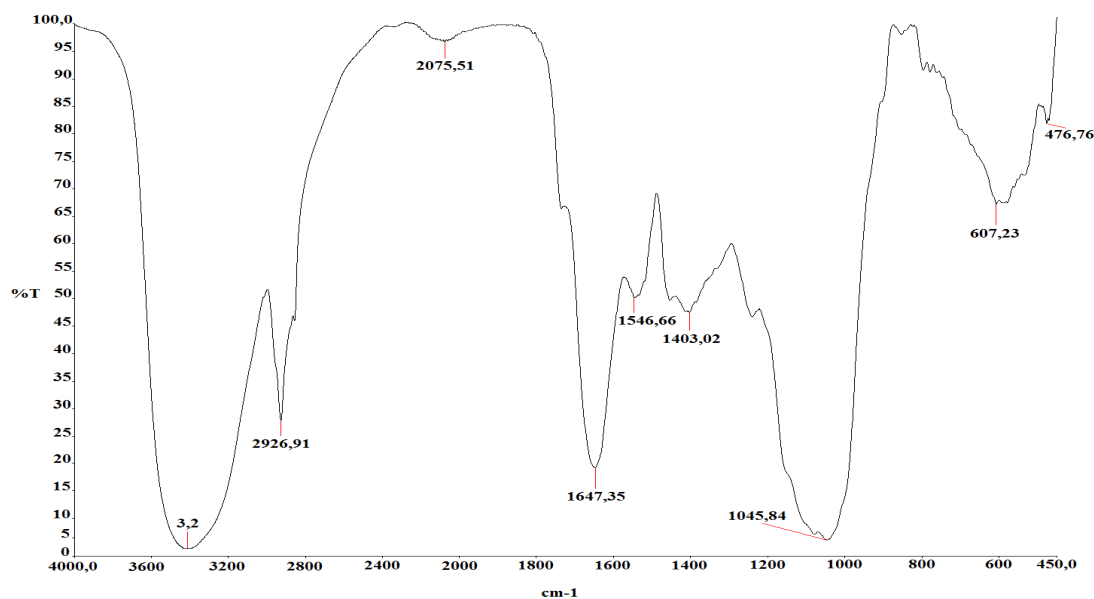


Рисунок 3 – ИК-спектры исходного сырья (отход переработки пшеничного зерна)

Таблица 1 – Выход и элементный состав продуктов термообработки отхода переработки пшеничного зерна

Масса пробы, г	Температура, °C	Выход, %	Процентное содержание, %			
			C	H	S	Остаток
4,63	750	25	76,05	1,62	0,43	6,05

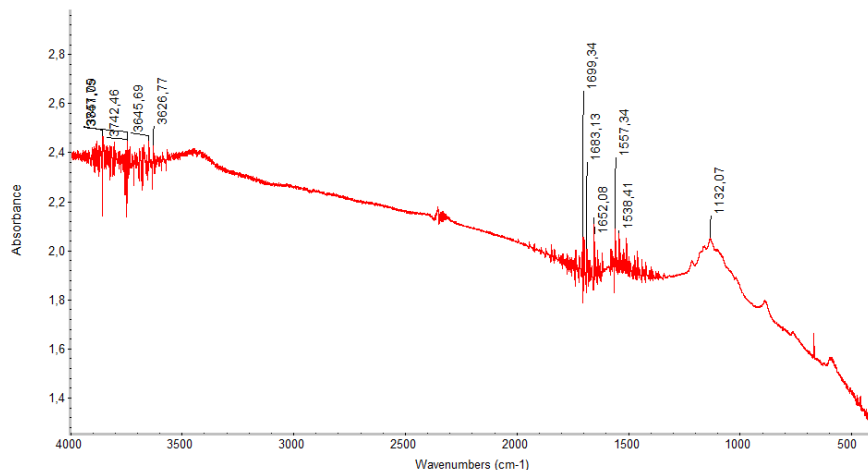


Рисунок 4 – ИК-спектры продукта термообработки отхода переработки пшеничного зерна

В продуктах термообработки ОППЗ (рисунок 4) наблюдаются характеристические полосы поглощения -NH_2 ($3440,6 \text{ см}^{-1}$), C-O ($1210,8 \text{ см}^{-1}$), C-OH ($1008,1$, $1086,1$, $1127,7$, $1158,9 \text{ см}^{-1}$), а также дизамещенного бензола ($753,4$, $888,6 \text{ см}^{-1}$). В широкочастотной области сильная полоса поглощения при $587,1 \text{ см}^{-1}$ относится к поглощению N-O .

Качественный состав функциональных групп образцов продукта термообработки ОППЗ, полученных предварительным модифицированием азотным соединением (рисунок 5), показывает характеристические полосы поглощения -NH_2 ($3451,0 \text{ см}^{-1}$), C=C , сопряженных с C=O ($1574,7 \text{ см}^{-1}$), C-O ($1210,8 \text{ см}^{-1}$), C-OH ($1013,3$, $1028,9$, $1075,7$, $1127,7$, $1158,9 \text{ см}^{-1}$), N-O ($919,8 \text{ см}^{-1}$, $597,5 \text{ см}^{-1}$) групп. Полоса поглощения с частотой $1574,7 \text{ см}^{-1}$ (N-O), вероятно, появляется в результате модифицирования исходного сырья.

В результате термической обработки растительного сырья, как свидетельствуют ИК-спектры, вероятно, проис-

ходит расщепление энергетических слабых связей и удаление легко подвижных групп, что приводит к увеличению концентрации свободнорадикальных состояний (СРС).

При изучении структурных изменений отхода переработки пшеничного зерна в ходе термической обработки с помощью метода ЭПР-спектроскопии было установлено, что с ростом температуры термической обработки (таблица 2) формируется общая тенденция уменьшения ширины линии ЭПР, однако на фоне общего сужения происходит некоторое его расширение.

Поскольку расширение линии может быть обусловлено спин-спиновым взаимодействием между радикалами, то, очевидно, стадия расширения линии соответствует периоду активного разрушения основных структурных связей природных полимеров по свободно радикальному механизму [11]. В изучаемом интервале температур обработки ОППЗ также происходит постепенное снижение

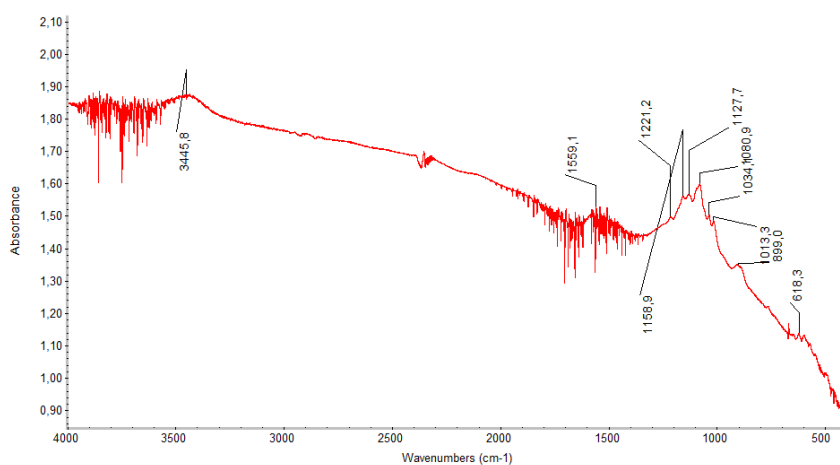
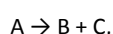


Рисунок 5 – ИК-спектры продукта термообработки отхода переработки пшеничного зерна, предварительно модифицированного азотным соединением

значения g -фактора, которое приближается к значению g -фактора свободного электрона ($g=2,0023$) в графитовых структурах (таблица 2).

Сопоставляя закономерность изменения концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) по мере повышения температуры термической обработки растительного сырья с результатами ИК-спектроскопии, можно сделать вывод, что рост количества ПМЦ при $\approx 450^\circ\text{C}$ обусловлен увеличением концентрации свободно радикальных состояний в результате расщепления энергетически слабых связей и удаления легко подвижных групп.

Процесс термического превращения органических веществ в твердый углеродный продукт, обычно описываемый уравнением [12]:



где A – исходное органическое вещество; B – летучие вещества; C – твердый углеродный продукт,

очень сложный и в зависимости от природы исходного вещества и условий его проведения протекает по разным механизмам [13-18].

Результаты изучения физико-химических закономерностей термической деструкции отходов переработки пшеницы позволяют сделать заключение, что термохимические превращения рассматриваемого сырья растительного происхождения протекают по радикальному механизму.

До температуры 250°C имеет место низкотемпературная деструкция, состоящая в отщеплении концевых групп полимерных компонентов ОППЗ. При дальнейшем повышении температуры термообработки происходит деструкция основной макромолекулярной структуры, протекающая вплоть до 450°C . Данные реакции сопровождаются образованием набора различных по размерам свободных радикалов, которые взаимодействуют друг с другом, с молекулами исходных веществ, подвергаются рекомбинации и диспропорционированию с образованием новых радикалов, а также промежуточных продуктов [12].

Далее, выше 450°C , происходят деструктивно-конденсационные процессы в твердом остатке с формированием

графитоподобной структуры путем объединения конденсированных плоских ароматических колец в блочные пространственные структуры [1].

Таким образом, результаты исследования позволяют сделать следующие выводы:

- структурные преобразования отхода переработки пшеничного зерна в процессе термической обработки независимо от температуры (в изучаемом интервале) протекают через стадию образования свободных радикалов;
- в результате рекомбинации образованных свободных радикалов формируется необходимая пористая структура, возможно, через стадию образования гексагонально циклического полимеризованного углерода;
- концентрация образующихся при этом свободных радикалов, а также состав графитоподобной компоненты получаемых продуктов определяются температурными показателями процесса.

4. Заключение

Таким образом, можно заключить, что наличие в ИК-спектрах исходного сырья ($0,70 \div 0,75$ мм фракция ОППЗ) характеристических полос поглощения $-\text{OH}$ ($3400, 1647 \text{ см}^{-1}$), CH_2 (2926 см^{-1}), NH ($2075,51 \text{ см}^{-1}$), $\text{C}=\text{C}$, сопряженных с $\text{C}=\text{O}$ ($1546,66 \text{ см}^{-1}$), $\text{C}-\text{OH}$ ($1045,84 \text{ см}^{-1}$) групп, свидетельствует о его целлюлозной структуре. Качественный состав функциональных групп в исследуемых образцах продуктов термопереработки ОППЗ представлен соединениями с карбоксильной ($1000-1300 \text{ см}^{-1}$), гидроксильной и аминок- ($3500-3300 \text{ см}^{-1}$) группами, что характеризует сходство продукта термообработки ОППЗ с промышленными активированными углями растительного происхождения. Анализ элементного состава изученных образцов сорбционного материала показал что, такие характеристики, как степень сорбционной способности и механическая прочность, обеспечивается высоким процентным содержанием углерода ($75,08-76,12\%$).

Термохимические превращения рассматриваемого сырья растительного происхождения протекают по свободно-радикальному механизму. В результате термической обработки ОППЗ происходит расщепление

Таблица 2 – Параметры спектров ЭПР ОППЗ и продуктов его термообработки

№ образца	Температура, $^\circ\text{C}$	(ΔH), э	g -фактор	Отн. ед.
AУ-1	Комнатная (исхдная)	7,4	2,00420	0,07
AУ-3	800	нет сигнала	-	-
AУ-4	750	4,3	2,00294	0,03
AУ-5	450	4,0	2,00275	1,0
AУ-6	250	4,6	2,00282	0,38
AУ-7	650	3,7	2,00301	0,007

Примечание: Исследованные образцы АУ – активированный уголь, полученный из отходов переработки пшеничного зерна с разным уровнем

энергетически слабых связей и удаление легко подвижных групп, в результате чего увеличивается концентрация свободнорадикальных состояний. В результате рекомбинации образованных свободных радикалов формируются гекса-гональные сетки циклически полимеризованного углерода.

Таким образом, в процессе термической обработки структурные преобразования ОПЗ независимо от температуры (в изучаемом интервале) протекают через стадию образования свободных радикалов. Концентрация образующихся при этом свободных радикалов, а также состав графитоподобной компоненты получаемых

продуктов определяются температурными показателями процесса.

Благодарности

Работа выполнена в рамках докторской диссертации PhD докторанта Бекишева Ж.Ж. на тему "Разработка технологии попутного извлечения редких элементов из маточных растворов уранового производства добычных предприятий АО "НАК" Казатомпром" при финансовой поддержке АО "НАК" Казатомпром".

Литература

- 1 Левин Э.Д., Барабаш Н.Д. Механизм образования полукоса при скоростном пиролизе коры лиственницы сибирской // Химия древесины. – 1971. – №9. – С.145-152.
- 2 Национальный доклад о состоянии окружающей среды и об использовании природных ресурсов за 2015 год. 2.3.3. Переработка и вторичное использование отходов. URL: www.ecodoklad.kz.
- 3 Ефремов С.А., Бортникова И.Н., Коваленко Н.В., Наурызбаев М.К. Исследование возможности использования модифицированного шунгитового сорбента в процессах сорбции НДМГ из почв // II РПСМ-2002: II Межд. симпозиум «Физика и химия углеродных материалов». – Алматы. – 2002. – С.258-259.
- 4 Құрманбеков А.С., Жұбанова А.А., Мансурова Р.М. Жоғары температурада карбонизделген сары өрік қабығы және микроорганизм клеткалары негізінде алынған биосорбенттердің ауыр металдарды сорбциялау қабілеттігін зерттеу // ҚазҰУ хабаршысы. Химия сериясы. – 2005. – Т.41, №1. – С.46-51.
- 5 Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Щипко М.Л. Свойства и применение сорбционных материалов из луба коры березы // Журнал СФУ. Химия. – 2008. – Т.3, №1. – С.286-292.
- 6 Шилина Ю.А., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К. Получение полифункциональных сорбентов на основе отходов растительного сырья Республики Казахстан // Материалы Межд. конф. «Экологические проблемы глобального мира». – Москва, 26-27 октября 2009. – С.117-118.
- 7 Ефремова С.В. Физико-химические основы и технология термической переработки рисовой шелухи. Монография. – Алматы: [б. и.], 2011. – 150 с.
- 8 Клубова Т.Т., Королев Ю.М., Розникова А.П. и др. Поровое пространство и органическое вещество коллекторов и покрышек. – М.: Наука, 1986. – 96 с.
- 9 Королев Ю.М. Рентгенографическое исследование аморфных углеродистых систем // Химия твердого топлива. – 1995. – №5. – С.99-111.
- 10 Кронберг В.Ж., Шарапова Т.Е., Домбург Г.Э. Возможности ИК-спектроскопии МНПВО при исследовании карбонизации лигнина // Химия древесины. – 1987. – №3. – С.59-67.
- 11 Домбург Г.Э., Сергеева В.Н., Тропс З.Я. Исследование процесса термораспада лигнина и его модельных соединений методом ЭПР. 1. Динамика изменения спектра ЭПР в ходе термораспада щелочного лигнина осины в зависимости от скорости нагревания // Химия древесины. – 1971. – №7. – С.55-58.
- 12 Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей. – М.: Metallurgia, 1984. – 201 с.
- 13 Попов В.Т., Меркулов А.А., Полак Л.С., Механизм образования технического углерода (сажи). 1. О роли карбенов в процессе пиролиза углеводородов // Журнал физической химии. – 1986. – Т. LX, №11. – С.2692-2697.
- 14 Буянов Р.А. Закоксовывание катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 207 с.
- 15 Мансуров З.А. Зауглероженные адсорбционно-каталитические системы // Вестник КазНУ. Серия химическая. – Алматы, 1998. – №3(11). – С.98-104.
- 16 Yefremova S.V. Rubber reinforcing mechanism by shungite filler // Proceedings of the International Scientific Practical Conference "The scientific heritage of E. Buketov" dedicated to the 80th anniversary of the birth of E. Buketov. – Petropavlovsk, 2005. – P.46-153.
- 17 Кислицын А.Н. Исследование химизма термораспада компонентов древесины: автореф. докт. хим. наук: 05.21.03. – Ленинград, 1974. – 36 с.
- 18 Ефремова С.В., Колесников Б.Я. Усиление эластомеров шунгитовым наполнителем // Физика и химия углеродных материалов / наноинженерия: материалы III Международного симпозиума. – Алматы, 2004. – С.206-208.

References

- 1 Levin JeD, Barabash ND (1971) Wood Chemistry [Himiya drevesini] 9:145-152. (In Russian)
- 2 National report on the state of the environment and on the use of natural resources for 2015. 2.3.3. Recycling and recycling of waste [Nacional'nyy doklad o sostojanii okruzhajushhej sredy i ob ispol'zovanii prirodnyh resursov za 2015 god. 2.3.3. Pererabotka i vtorichnoe ispol'zovanie othodov]. URL: www.ecodoklad.kz. (In Russian)
- 3 Efremov SA, Bortnikova IN, Kovalenko NV, Nauryzbaev MK (2002) Study of the possibility of using a modified shungite sorbent in the processes of sorption of UDMH from soils [Issledovaniye vozmozhnosti ispol'zovaniya modifitsirovannogo shungitovogo sorbenta v protsessakh sorbtzii NDMG iz pochvy]. II International Symposium "Physics and Chemistry of Carbon Materials [Fizika i khimiya uglerodnykh materialov]", Almaty, Kazakhstan. P. 258-259. (In Russian)
- 4 Kurmanbekov AS, Zhubanova AA, Mansurova RM (2005) Chem Bull Kazakh Univ 41:46-51. (In Kazakh)
- 5 Veprikova EV, Kuznecova SA, Skvorcova GP, Shhipko ML (2008) Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3:286-292. (In Russian)
- 6 Shilina JuA, Nechipurenko SV, Efremov SA, Nauryzbaev MK (2009) Preparation of polyfunctional sorbents on the basis of vegetable wastes of the Republic of Kazakhstan [Polucheniye polifunktsional'nykh sorbentov na osnove otkhodov rastitel'nogo syr'ya Respubliki Kazakhstan]. Materials of the International Conference "Environmental Problems of the Global World [Ekologicheskiye problemy global'nogo mira]", Moscow, Russia. P.117-118. (In Russian)
- 7 Efremova SV (2011) Physicochemical basis and technology of thermal processing of rice husk [Fiziko-himicheskie osnovy i tehnologiya termicheskoy pererabotki risovoy sheluhi. Monography. [b.i.], Almaty, Kazakhstan. ISBN 978-601-7146-16-0. (In Russian)
- 8 Klubova TT, Korolev JuM, Roznikova AP, et al (1986) Pore space and organic matter of collectors and tires [Porovoye prostranstvo i organicheskoye veshchestvo kollektorov i pokryshek]. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian)
- 9 Korolev JuM (1995) Chemistry of Solid Fuel [Khimiya tverdogo topliva] 5:99-111. (In Russian)
- 10 Kronberg VZh, Sharapova TE, Domburg GJe (1987) Wood Chemistry [Khimiya drevesiny] 3:59-67. (In Russian)
- 11 Domburg GJe, Sergeeva VN, Trops ZJa (1971) Wood Chemistry [Khimiya drevesiny] 7:55-58. (In Russian)
- 12 Skljjar MG (1984) Physico-chemical basis of sintering of coals [Fiziko-khimicheskiye osnovy spekaniya ugley]. Metallurgiya, Moscow, Russia. (In Russian)
- 13 Popov VT, Merkulov AA, Polak LS (1986) Russ Journal of Physical Chemistry LX:2692-2697. (In Russian)
- 14 Bujanov RA (1983) Coking of Catalysts [Zakoksovyvaniye katalizatorov]. Nauka, Novosibirsk, Russia. (In Russian)
- 15 Mansurov ZA (1998) Chem Bull Kazakh Univ 3:98-104. (In Russian)
- 16 Yefremova SV (2005) Rubber reinforcing mechanism by shungite filler. Materials of the international scientific and practical conference "The scientific heritage of E. Buketov" dedicated to the 80th anniversary of the birth of E. Buketov, Petropavlovsk, Kazakhstan. P.146-153.
- 17 Kislicyn AN (1974) Investigation of the chemistry of thermal decomposition of wood components [Issledovaniye khimizma termoraspadu komponentov drevesiny]. The author's abstract of Dissertation for Doctor of Chemical Sciences Degree, Leningrad, Russia. P.36.
- 18 Efremova SV, Kolesnikov BJa (2004) Strengthening elastomers with shungite filler [Usileniye elastomerov shungitovym napolnitelem]. Physics and Chemistry of Carbon Materials / Nanoengineering: Materials of the III International Symposium, Almaty, Kazakhstan. P.206-208. (In Russian)