

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОД-КРЕМНЕЗЕМНЫХ КОМПОЗИТОВ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ТЕКСТУРНЫХ И ДИСПЕРСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

© 2013 г. **Ю.В. Ларичев,**
П.М. Елецкий, Ф.В. Тузиков,
В.А. Яковлев

Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

Введение

Рисовая шелуха (РШ) — крупнотоннажный отход сельского хозяйства, объем которого в мире составляет около 80 млн т в год [1, 2], из них в РФ — 100—150 тыс. т. Из-за недостаточной калорийности РШ является трудноперерабатываемым отходом, в связи с чем в мире ведутся поиски целесообразных методов ее переработки в высокотоварные продукты. РШ является перспективным возобновляемым сырьем для получения широкого спектра продуктов органической (бионефть [3, 4], биоэтанол [5], целлюлоза [6] и др. [2, 7—9]) и неорганической природы, в частности кремний- и углеродсодержащих материалов: SiO_2 [1, 2, 10—12], SiC , Si_3N_4 и др. [13—20], а также пористых углеродсодержащих композитных и углеродных материалов [1, 2, 21—26]. Такое разнообразие продуктов обусловлено специфичным составом сырья. Согласно литературным данным, РШ содержит 50—60 % целлюлозы и гемицеллюлозы, 15—25 % лигнина и 13—29 % SiO_2 [27]. Содержание других элементов и соединений в сумме не превышает 1—3 %. Таким образом, РШ можно рассматривать как природный

композит, состоящий из матрицы биополимеров и армирующей ее кремнеземной фазы.

Пористые углеродсодержащие материалы из РШ, как правило, получают путем ее карбонизации в инертной среде с последующей химической активацией [21, 23—25]. Карбонизация РШ путем сжигания в реакторе с кипящим слоем катализатора при 450—600 °С в токе воздуха с получением углерод-кремнеземных композитов [22] и их последующая активация КОН позволяет получать микропористые углеродные материалы с удельной поверхностью, близкой к предельно возможной (более 3000 м²/г по БЭТ и до 2700 м²/г по НТФП), и объемом пор до 3,0 см³/г [25, 28]. Применение для термообработки вместо щелочей карбонатов натрия и калия дает возможность получать углеродные материалы с преимущественно мезопористой текстурой [26]. В данном случае размер частиц темплатной (т.е. выполняющей роль «шаблона» для пористой структуры получаемого из темплатсодержащего композита углеродного материала) кремнеземной фазы является одним из решающих факторов, определяющих пористость получаемых углеродных материалов, в особенности мезопористых.

Традиционные методы получения углеродных материалов с развитой пористой структурой — парогазовая и химическая активация низкотемпературных углеродсодержащих предшественников из растительного сырья (опилок, скорлупы орехов, косточек плодов и т.д.) — в большинстве случаев позволяют получать преимущественно микропористые

Ларичев Ю.В. — канд. хим. наук, науч. сотрудник Института катализа СО РАН. Тел.: (383) 326-94-00. E-mail: ylarichev@gmail.com

Елецкий П.М. — канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-96-58. E-mail: yeletsky@catalysis.ru

Тузиков Ф.В. — д-р биологических наук, ведущий науч. сотрудник, руководитель группы наноструктурного анализа того же института. Тел.: (383) 326-94-00. E-mail: tuzikov@catalysis.ru

Яковлев В.А. — канд. хим. наук, зав. лабораторией каталитических процессов переработки возобновляемого сырья того же института. Тел.: (383) 330-62-54. E-mail: yakovlev@catalysis.ru

материалы, удельная поверхность по БЭТ которых может достигать $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ в случае парогазовой активации и более $3000 \text{ м}^2/\text{г}$ в случае химической активации [29–35]. Однако данные методы включают стадию термообработки при $600\text{--}950^\circ\text{C}$, что требует соответствующего оборудования и энергетических затрат. Кроме того, в случае химической активации требуемое количество активирующего агента обычно по массе в несколько раз превосходит углеродсодержащий предшественник [23–25, 34, 35].

Что касается контроля пористой структуры углеродного материала, более перспективным является метод темплатного синтеза. Он заключается в нанесении углеродсодержащего предшественника на минеральную матрицу (темплат), в качестве которой обычно используют силикагель, мезопористые мезофазы либо другие пористые материалы с последующими стадиями карбонизации при $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ и удаления темплата путем выщелачивания. Получаемый углеродный материал обладает структурой пор, сформированной за счет темплата, и может иметь как микро-, так и мезопористую текстуру пор с удельной поверхностью по БЭТ $2000 \text{ м}^2/\text{г}$ и более [36, 37]. К недостаткам данного способа по сравнению с традиционными методами активации следует отнести использование большего количества химических реагентов, требуемых для получения углеродсодержащего предшественника, его нанесения на темплат и саму необходимость применения темплата.

Высокозольная растительная биомасса, в частности РШ, представляет собой углеродсодержащий предшественник, включающий темплатную кремнеземную фазу в практически готовом для переработки в углеродные материалы виде с возможностью получения в качестве дополнительных продуктов соединений на основе кремния (SiO_2 , жидкие стекла и т.д.). Предварительная карбонизация в реакторе с кипящим слоем катализатора проводится при температурах не выше 600°C в автотермическом либо близких к нему режимах, не требует значительных энергетических затрат на поддержание горения РШ. Данный процесс более предпочтителен с экологической точки зрения, поскольку в отличие от традиционного пиролиза и сжигания в дымовых газах практически полностью отсутствуют смолы, прочие органические и неорганические токсичные вещества, окисляющиеся преимущественно до CO_2 и воды на катализаторе дожигания [22].

В растительном сырье часть кремния присутствует в составе полисилоксанов, другая часть — в

виде дисперсного кремнезема [38]. В статье [39] обсуждается возможность нахождения кремнезема в РШ в виде ортокремниевой кислоты либо в форме, близкой к опаловой структуре. Версия об опаловой структуре SiO_2 в РШ, а также других типов растительной биомассы, содержащей диоксид кремния, нашла подтверждение в ряде более поздних работ, представленных в обзоре [40]. Однако ответа на вопрос о том, какова дисперсность частиц кремнеземной фазы, в настоящее время нет. Также остается нерешенным вопрос о возможной модификации углерода путем частичной интеркаляции (внедрения) кремния в его структуру. Так, например, для углеродных катализаторов ранее отмечались аналогичные факты [41, 42]. Большинство исследователей вынуждены эмпирически подбирать и оптимизировать условия для получения материалов с заданными характеристиками.

Целью данной работы является исследование влияния условий карбонизации РШ в пилотном реакторе с кипящим слоем катализатора на свойства получаемых углерод-кремнеземных нанокмпозитов, в частности на дисперсные характеристики частиц фазы SiO_2 , а также на свойства приготавливаемых из них пористых углеродных материалов. Получаемые в данном процессе углерод-кремнеземные композиты и углеродные материалы могут найти применение в качестве адсорбентов и носителей катализаторов.

Экспериментальная часть

Рисовая шелуха

Для исследований была использована шелуха риса, выращенного в Краснодарском крае, предварительно измельченная до размера частиц $< 1 \text{ мм}$. Согласно данным [43], в ее составе содержится (%): лигнина 19–25, целлюлозы 34–42, гемицеллюлозы 17–22. Зольность — 19,5 %, содержание SiO_2 в минеральной компоненте более 96 %.

Процесс карбонизации

Карбонизацию РШ проводили в пилотном стальном реакторе с внутренним диаметром 75 мм и высотой слоя катализатора 1000 мм, производительностью 3 кг РШ/ч (рис. 1). Для карбонизации использовали катализатор глубокого окисления марки ИК-12-73 фракции 2–3 мм (производитель — ОАО «Катализатор») следующего состава: $\text{CuO} + \text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (10–15 мас.%), нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;



Рис. 1. Схема процесса карбонизации рисовой шелухи (РШ) в реакторе с кипящим слоем катализатора

соотношение $\text{CuCr}_2\text{O}_4 : \text{MgCr}_2\text{O}_4 = 1 : 1$ по массе. Данный катализатор позволяет практически полностью окислять газообразные продукты быстрого пиролиза РШ при пониженных температурах без образования СО и других токсичных соединений. Время карбонизации приблизительно равно 1 с. После карбонизации при 465, 550 и 600 °С полученный углерод-минеральный материал собирали в циклоне. Более подробное описание приготовления углерод-кремнеземных композитов (C/SiO₂), а также исследование их физико-химических свойств дано в [22]. Углерод-кремнеземные композиты C/SiO₂, полученные при 465–600 °С, далее будут обозначаться как C/SiO₂ XXX, где XXX соответствует температуре карбонизации.

Получение углеродных сорбентов

Углеродные сорбенты были получены обработкой C/SiO₂ композитов раствором HF (ТУ 6-09-3401–88) следующим образом: образец композита с раствором HF перемешивали при 90 °С в течение 1 ч в тefлоновой плоскодонной колбе с магнитной мешалкой. С целью максимального удаления SiO₂ плавиковую кислоту брали в заведомом избытке. Перед обработкой HF образцы углерод-кремнеземных композитов отмывали соляной кислотой для удаления из них примесей щелочноземельных металлов и других элементов, которые могут образовывать нерастворимые фториды.

Далее углеродные материалы будут обозначаться ME XXX, где XXX соответствует температуре карбонизации.

Методы исследования материалов

Текстурные характеристики образцов определяли по физической адсорбции N₂ при температуре жидкого азота с использованием автоматизированной адсорбционной установки ASAP-2400 («Micromeritics Instrument. Corp., Norcross», GA, USA). Перед анализом образцы прогревали при 150 °С в течение 4 ч при давлении примерно 10^{–3} мм рт. ст. Время анализа варьировали в зависимости от конкретного образца. Полученные изотермы адсорбции использовали для расчета удельной поверхности и суммарного объема пор.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре HCG 4-C («Freiburger Präzisionsmechanik», Germany) с монохроматическим CuK_α-излучением, имеющим длину волны 1,5416 Å.

Исследования поверхности образцов проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 («JEOL», Japan) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0,14 нм.

Для получения данных малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) использовали дифрактометр S3 MICRO («HECUS») с точечной коллимацией и медным излучением (CuK_α, 50 Вт). Измерения рентгенограмм проводили в интервале векторов h от 0,01 до 0,60 Å^{–1}, где $h = 4\pi\sin\theta/\lambda$. Образцы для исследования помещались в специальную кювету со стенками из полимерных пленок. Обработка экспериментальных данных осуществлялась пакетом программ ATSAS [44, 45].

Результаты и обсуждение

Углерод-кремнеземные композиты, полученные карбонизацией РШ в пилотном реакторе при 465–600 °С, и углеродные материалы, полученные удалением из них кремнезема, были исследованы физико-химическими методами. В табл. 1 приведены основные текстурные характеристики исследованных материалов и содержание в них минерального компонента. Результаты более подробного изучения свойств РШ, карбонизированной в лабораторном реакторе с кипящим слое катализатора, были приведены в [22].

Видно, что повышение температуры термообработки приводит к увеличению удельной поверхности C/SiO₂ композитов.

Таблица 1

Текстуальные характеристики композитов C/SiO₂, полученных карбонизацией РШ при температурах 465, 550 и 600 °С, и углеродных материалов МЕ, полученных их выщелачиванием HF

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	Зольность, %
C/SiO ₂ 465	152	0,15	58,7
C/SiO ₂ 550	217	0,20	70,7
C/SiO ₂ 600	232	0,22	81,8
МЕ 465	165	0,14	0,8
МЕ 550	374	0,28	0,5
МЕ 600	494	0,36	0,2

Температура 465 °С для карбонизации РШ в пилотном реакторе (образец C/SiO₂ 465) была подобрана с целью воспроизведения материала со свойствами, близкими к образцу C/SiO₂, который ранее получали в лабораторном реакторе с кипящим слоем катализатора при 500 °С [22], поскольку он оказался наиболее эффективным в качестве предшественника микро- и мезопористых углеродных материалов, получаемых методом химической активации [25, 26].

Удаление кремнезема плавиковой кислотой приводит к дополнительному развитию пористости. Для образца МЕ 465 данный эффект минимален, но с ростом температуры карбонизации удаление кремнезема приводит к более чем двукратному росту удельной поверхности материала. По-видимому, при низких температурах полной газификации органических соединений РШ не происходит, вследствие чего структура композита плохо сформирована, и удаление одной из фаз не приводит к значительному увеличению удельной поверхности.

Следует отметить, что некоторое количество кремнезема все же остается и после обработки образца плавиковой кислотой (см. табл. 1). Вероятно, в данном случае частицы кремнезема полностью инкапсулированы в углеродной матрице и недоступны для выщелачивания.

На рис. 2, а приведены типичные данные рентгеновской дифракции для образцов C/SiO₂ 465 и МЕ 465. Дифракционная картина, наблюдаемая для образца C/SiO₂ 465, характерна для аморфного SiO₂. Образец МЕ 465 рентгеноаморфен, отсутствие каких-либо характерных рефлексов является вполне закономерным, поскольку процессы графитизации углеродных материалов протекают при существен-

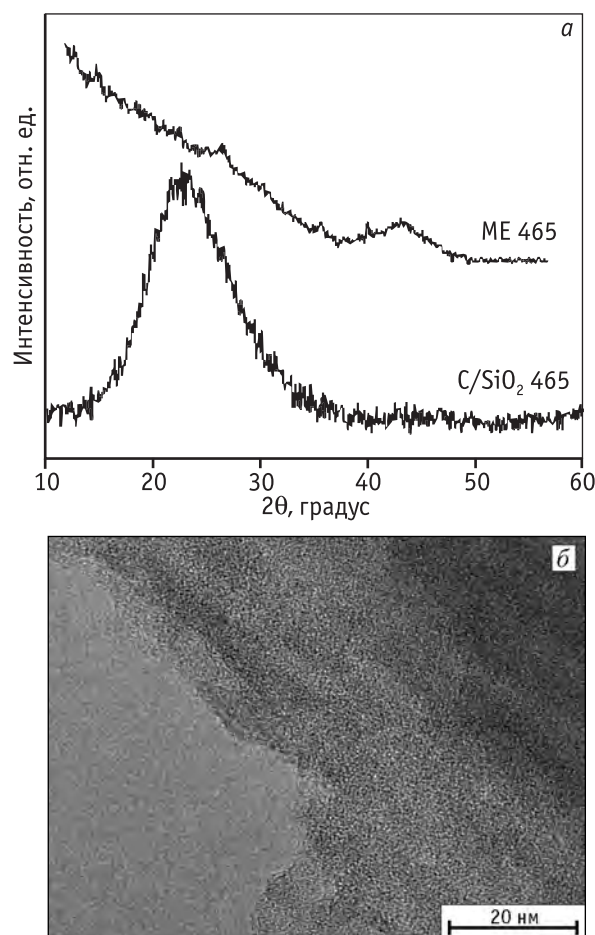


Рис. 2. Данные рентгеновской дифракции образцов композита и углеродного материала (а) и просвечивающей электронной микроскопии (б) для образца C/SiO₂ 465

но более высоких температурах [46]. В случае других образцов получены аналогичные картины.

Просвечивающая электронная микроскопия в данном случае оказалась малоинформативной, поскольку достоверно различить углеродсодержащую и кремнеземную фазы не удалось (см. рис. 2, б).

Исследование образцов методом малоуглового рассеяния показало, что углеродные материалы и углерод-кремнеземные композиты обладают высокой интенсивностью рассеяния, что может свидетельствовать об их развитой пористой структуре (рис. 3). Следует отметить, что образцы C/SiO₂ обладают большей рассеивающей способностью по сравнению с очищенными от кремнезема углеродными материалами. Это можно объяснить тем, что фаза SiO₂ в образцах представлена частицами с размерами менее 10 нм, вносящими существенный вклад в интенсивность суммарного рассеяния. Из данных малоуглового рассеяния можно получить и коли-

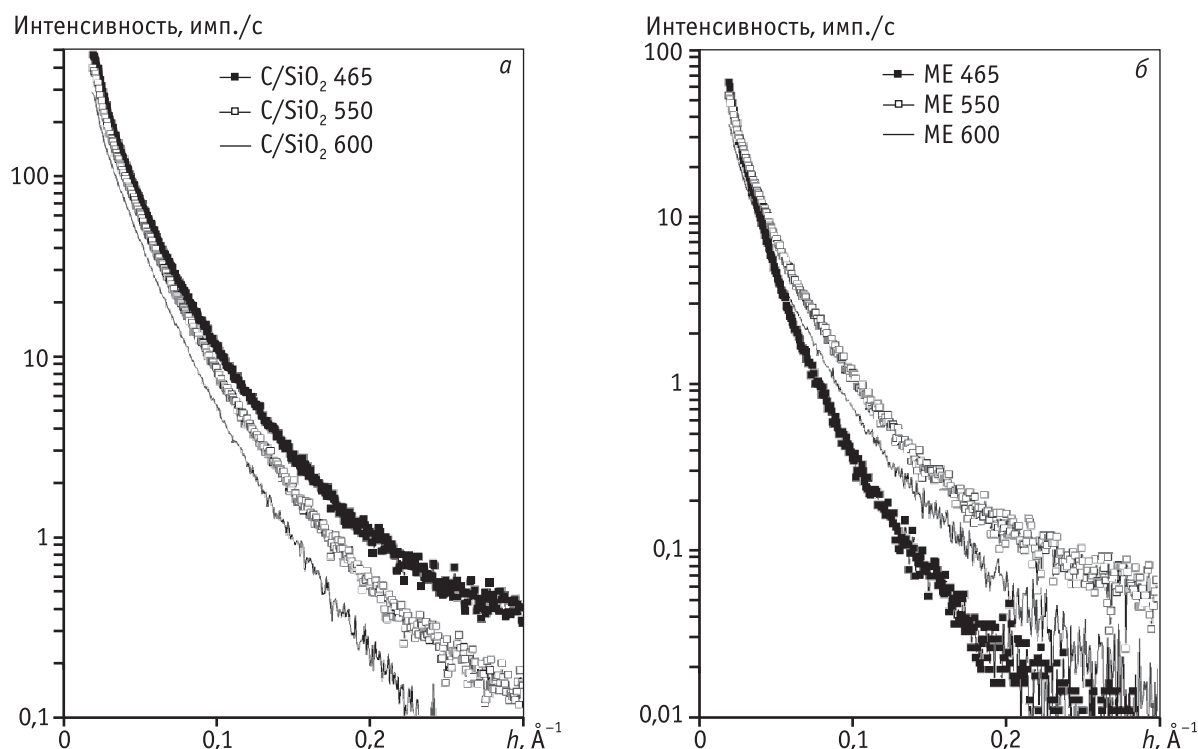


Рис. 3. Кривые рассеяния МУРР для композитов C/SiO₂, полученных карбонизацией РШ при различных температурах (а) и углеродных материалов МЕ, полученных из соответствующих композитов удалением кремнезема (б)

чественные оценки размеров частиц дисперсной фазы.

Для углеродных материалов корпускулярное строение не характерно, поэтому для них расчет распределения частиц по размерам в приближении сферического форм-фактора лишен физического смысла. В данном случае были вычислены основные структурные параметры (радиус инерции (R_g), корреляционная длина (L) и удельная поверхность (S_{Porod}) [47]), расчет которых не требует использования каких-либо изначальных предположений о структуре образца. В табл. 2 приведены основные структурные характеристики композитов C/SiO₂ и углеродных материалов.

Удельная поверхность была определена по формуле Порода (1) [47]:

$$\frac{S}{V} = \pi \phi (1 - \phi) \frac{\lim[I(h)h^4]}{\int I(h)h^2 d_h}, \quad (1)$$

где ϕ — объемная доля рассеивающей фазы.

Обычная величина удельной поверхности S (м²/г) была рассчитана делением полученной величины S/V (см²/см³) на плотность (г/см³). Корреляционная длина (L) или параметр, характеризующий средний размер неоднородностей электронной плотности в

исследуемом материале, был определен по формуле (2) [47]:

$$L = 2\pi \frac{\int I(h)h d_h}{\int I(h)h^2 d_h}. \quad (2)$$

Как видно из табл. 2, для образцов углерод-кремнеземных композитов повышение температуры карбонизации приводит к незначительному росту неоднородностей электронной плотности и как следствие — к уменьшению удельной поверхности. Для углеродных материалов наблюдается обратная картина: повышение температуры обработки приводит к уменьшению размеров неоднородностей электронной плотности и росту удельной поверхности материалов. По-видимому, в углерод-кремнеземной системе одновременно происходят два процесса, а именно — формирование пористой углеродсодержащей структуры и спекание кремнеземной фазы. Поэтому для композитов преобладает процесс спекания кремнеземной фазы, что проявляется в росте размерных характеристик (R_g , L), а при удалении кремнезема становится заметным процесс, приводящий к увеличению поверхности углеродсодержащей фазы при повышении температуры (R_g и L уменьшаются). Следует также отметить некоторое расхожде-

Таблица 2

Структурные параметры композитов C/SiO₂, полученных карбонизацией РШ при температурах 465, 550 и 600 °С, и углеродных материалов МЕ, полученных их выщелачиванием HF

Образец	R_g^* , нм	L^{**} , нм	S_{Porod}^{***} , м ² /г
C/SiO ₂ 465	7,4	9,2	299
C/SiO ₂ 550	7,6	9,9	266
C/SiO ₂ 600	7,9	11,2	232
МЕ 465	7,4	17,3	150
МЕ 550	6,7	11,5	366
МЕ 600	6,3	10,9	323

* R_g – радиус инерции.

** L – корреляционная длина.

*** S_{Porod} – удельная поверхность, определенная по формуле Пород (1).

ние значений удельной поверхности, определенных методами МУРР и БЭТ (см. табл. 1 и 2), особенно ярко это расхождение наблюдается для образца C/SiO₂ 465. Данный результат не является ошибкой, он обусловлен различными подходами физических моделей МУРР и БЭТ, применяемыми для обработки экспериментальных данных. В случае модели БЭТ удельная поверхность рассчитывается из предположений о полимолекулярной адсорбции азота на поверхности адсорбента, определенного размера места, занимаемого одной молекулой азота, и доступности всей поверхности для адсорбции азота. Уравнения для определения удельной поверхности по данным МУРР были выведены с учетом предположения о том, что частицы в образце однородны по плотности и обладают компактной формой. Наличие рыхлых частиц, протяженных структур, а также различных дефектов будет сказываться на конечной величине поверхности. Кроме того, при наличии в материале частиц с размерами > 100 нм, которые не могут быть обнаружены методом МУРР, при расчете поверхности на единицу массы будет происходить систематическое занижение данных. На настоящий момент вопрос об учете расхождений значений удельной поверхности, измеренных данными методами, не разрешен и требует отдельного рассмотрения, что выходит за рамки данной работы. Поэтому мы ограничимся сравнением значений удельной поверхности, определенных отдельно каждым из методов — МУРР и БЭТ.

Информация о размерах частиц кремнезема была получена следующим образом. Из полученных малоугловых дифрактограмм C/SiO₂ композитов с учетом коэффициентов поглощения были вычтены соответствующие малоугловые дифрактограммы от углеродных материалов, полученных после удаления кремнезема (рис. 4). При этом были сделаны два предположения:

— кремнезем полностью удаляется при промывке образцов C/SiO₂ плавиковой кислотой;

— обработка плавиковой кислотой не влияет на пористую структуру углеродной матрицы.

Строго говоря, эти допущения не выполняются в полной мере, однако в качестве первого приближения данный подход может быть применен. Кроме того, в литературе отсутствуют какие-либо данные о размерах частиц SiO₂ в аналогичных материалах, полученных из РШ.

Из разностных кривых рассеяния, полученных таким способом, были построены распределения частиц по размерам (рис. 5). Можно отметить, что распределения характеризуются двумя фракциями частиц: мелкие — размером 3–10 нм и более крупные — размером от 10 до 28 нм. Из данных по распределению частиц по размерам видно, что после термообработки количество мелких частиц кремнезема уменьшается, но при этом увеличивается доля и размеры более крупных частиц. При этом температура обработки влияет на процесс спекания нелинейно. Так, например, увеличение температуры обработки от 465 до 550 °С достаточно слабо сказывается на из-

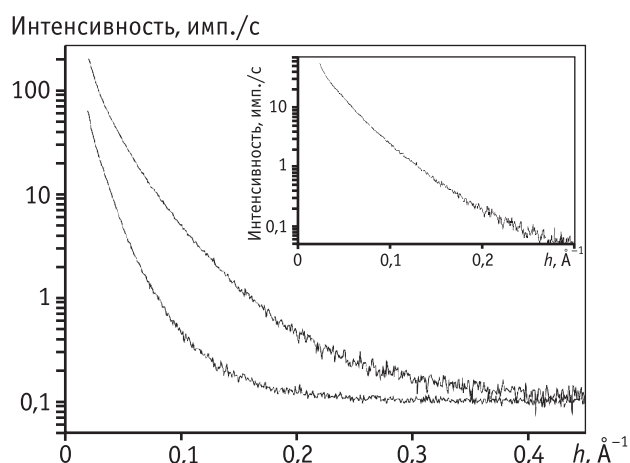


Рис. 4. Кривые рассеяния МУРР для C/SiO₂ 465 (верхняя кривая) и МЕ 465 (нижняя кривая). На вклейке показана разностная кривая, получившаяся в результате вычитания из кривой рассеяния образца C/SiO₂ 465 соответствующей кривой образца МЕ 465

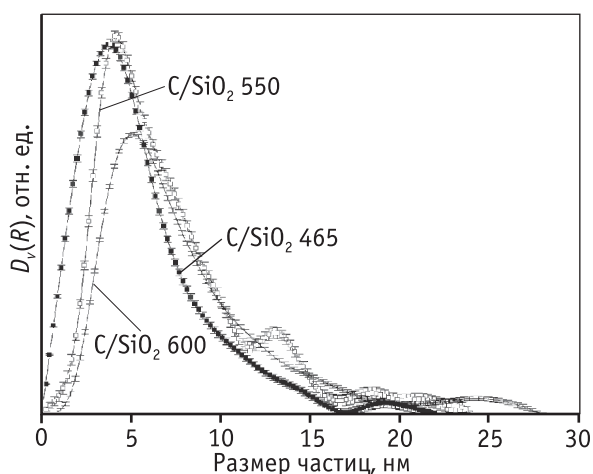


Рис. 5. Распределения частиц кремнезема по размерам для образцов C/SiO₂, полученных при температурах 465, 550 и 600 °C

менении распределения частиц по размерам, тогда как незначительное увеличение температуры от 550 до 600 °C уже приводит к существенному изменению вида распределения частиц по размерам и соответственно увеличению размеров частиц кремнезема. Температуры термообработки примерно соответствуют диапазону между $T_{\text{Хюттига}}$ и $T_{\text{Таммана}}$ для SiO₂ (0,3—0,5 $T_{\text{пл}}$ (K)), поэтому дисперсные частицы кремнезема обладают существенной подвижностью. Спекание частиц кремнезема, вероятнее всего, происходит путем миграции частиц в углеродной матрице. Другие механизмы спекания частиц кремнезема, например перенос между частицами, по-видимому, можно исключить. К сожалению, используя этот подход, основанный на разностных кривых, нельзя получить какую-либо информацию о первичных размерах частиц кремнезема в необработанной РШ. Эта информация является существенной, поскольку для оптимизации процесса получения пористых материалов важно знать минимально возможные размеры частиц кремнезема в сырье.

Определенные таким образом размеры частиц темплатного кремнезема получены с учетом различных допущений и являются лишь в первом приближении верными для столь сложных систем. В дальнейшем планируется проверить и уточнить полученные результаты, поскольку знание размеров частиц фазы SiO₂ в данных материалах и их эволюции в зависимости от различных видов термообработки является ключевым звеном для успешного дизайна различных пористых материалов с заранее заданными текстурными свойствами.

Выводы

Карбонизацией шелухи риса в кипящем слое катализатора при 465, 550 и 600 °C получены углерод-кремнеземные композиты с удельной поверхностью по БЭТ 152—232 м²/г, объемом пор 0,15—0,22 см³/г и содержанием зольной компоненты 59—82 мас. %. Удалением SiO₂ фтористоводородной кислотой из композитов получены углеродные материалы с $S_{\text{БЭТ}} = 165 \div 494$ м²/г, $V_{\text{пор}} = 0,14 \div 0,36$ см³/г. Удельная поверхность углеродсодержащей фазы увеличивается с ростом температуры карбонизации. Исследование методом РФА показало, что полученные образцы являются рентгеноаморфными.

Изучение углерод-кремнеземных композитов методом МУРР показало, что средние размеры частиц кремнеземной фазы возрастают с 5,5 до 8,1 нм при повышении температуры карбонизации с 465 до 600 °C. Укрупнение частиц кремнезема происходит за счет уменьшения доли мелких частиц и одновременного увеличения доли более крупных частиц.

Развитие методик для селективного определения размеров частиц кремнезема в углеродной матрице является перспективным для целенаправленного дизайна пористых углеродных материалов с заранее заданными текстурными свойствами.

Технология утилизации РШ путем карбонизации в кипящем слое катализатора позволяет на первой стадии получать углерод-кремнеземные нанокompозиты, которые могут быть использованы как дешевые бифункциональные адсорбенты за счет наличия двух разных фаз: углеродной и кремнеземной. Кроме того, они могут найти применение как носители катализаторов. Углеродные материалы, получаемые выщелачиванием фазы SiO₂, обладают пористостью на уровне промышленных активированных углей. При этом карбонизация проводится в автотермическом либо близком к автотермическому режиме при температуре 600 °C и менее, тогда как обычные температуры парогазовой и химической активации составляют 600—950 °C и требуют больших дополнительных энергетических затрат. В качестве дополнительных продуктов переработки РШ возможно получение соединений кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках выполнения государственного контракта № 16.516.11.6049, а также при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-4805.2011.3.

Авторы выражают благодарность В.И. Зайковскому, С.В. Богданову и К.В. Обиде за помощь в исследовании образцов.

Литература

1. Liu Y., Guo Yu., Gao W., Wang Zh., Ma Yu., Wang Z. // J. of Cleaner Prod. 2012. Vol. 32. P.204.
2. Li Y., Ding X., Guo Yu., Rong Ch., Wang L., Qu Yu., Ma X., Wang Z. // J. of Hazard. Mat. 2011. Vol. 186. P.2151.
3. Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A., Hin T.Y. // Ren. and Sust. En. Reviews. 2012. Vol. 16. P. 5910.
4. Xiujuan G., Shurong W., Qi W., Zuogang G., Zhongyang L. // Chinese J. of Chem. Eng. 2011. Vol. 19(1). P. 116.
5. Dagnino E.P., Chamorro E.R., Romano S.D., Felissia F.E., Area M.C. // Ind. Crops and Prod. 2013. Vol. 42. P. 363.
6. Rosa S.M.L., Rehman N., de Miranda M.I.G., Nachtigall S.M.B., Bica C.I.D. // Carbohydrate Polymers. 2012. Vol. 87. P. 1131.
7. Zhang H., Zhao X., Ding X., Lei H., Chen X., An D., Li Y., Wang Z. // Biores. Tech. 2010. Vol. 101. P. 1263.
8. Suxia R., Haiyan X., Jinling Z., Shunqing L., Xiaofeng H., Tingzhou L. // Carbohydrate Res. 2012. Vol. 359. P. 1.
9. Bansal N., Tewari R., Soni R., Soni S.K. // Waste Manag. 2012. Vol. 32. P. 1341.
10. Adam F., Appaturi J.N., Iqbal A. // Catal. Tod. 2012. Vol. 190. P. 2.
11. Ma X., Zhou B., Gao W., Qu Y., Wang L., Wang Z., Zhu Y. // Powd. Tech. 2012. Vol. 217. P. 497.
12. Chandrasekhar S., Pramada P.N., Raghavan P., Satyanarayana K.G., Gupta T.N. // J. of Mat. Sci. Let. 2002. Vol. 21. P. 1245.
13. Martinez V., Valencia M.F., Cruz J., Mejia J.M., Chejne F. // Ceramics Int. 2006. Vol. 32. P. 891.
14. Wua H., Gao M., Zhu D., Zhang S., Pan Y., Pan H., Liu Y., Oliveira F.J., Vieira J.M. // Ceramics Int. 2012. Vol. 38. P. 3519.
15. Zawrah M.F., Zayed M.A., M.R.K. // J. of Hazard. Mat. 2012. Vol. 227–228. P. 250.
16. Chiew Y.L., Cheong K.Y. // Mat. Sci. and Eng. B. 2011. Vol. 176. P. 951.
17. Padhi B.K., Patnaik C. // Ceramics Int. 1995. V. 21. P. 213.
18. Umeda J., Kondoh K., Kawakami M., Imai H. // Powder Tech. 2009. Vol. 189. P. 399.
19. Panpa W., Jinawath S. // Applied Cat. B: Envir. 2009. Vol. 90. P. 389.
20. Prasetyoko D., Ramli Z., Endud S., Hamdan H., Sulikowski B. // Waste Manag. 2006. Vol. 26. P. 1173.
21. Guo Y., Rockstraw D.A. // Micropor. and Mesopor. Mat. 2007. Vol. 100. P. 12.
22. Елецкий П.М., Яковлев В.А., Каичев В.В., Языков Н.А., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. С. 321.
23. Guo Y., Yang S., Yu K., Zhao J., Wang Z., Xu H. // Mater. Chem. and Phys. 2002. Vol. 74. P. 320.
24. Guo Y., Yang S., Fu W., Qi J., Li R., Wang Z., Xu H. // Dyes and Pigments. 2003. Vol. 56. P. 219.
25. Елецкий П.М., Яковлев В.А., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. С. 741.
26. Yeletsky P.M., Yakovlev V.A., Mel'gunov M.S., Parmon V.N. // Micropor. and Mesopor. Mat. 2009. Vol. 121. P. 34.
27. Никонов Г.К., Бурковская Л.Ф., Артамонова Н.А., Челохсаева Г.Л. // Гидрол. и лесохим. пром. 1990. Т. 7. С. 18.
28. Устинов Е.А., Фенелонов В.Б., Яковлев В.А., Елецкий П.М. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. С. 629.
29. Chang Ch.-F., Chang Ch.-Y., Tsai W.-T. // Journal of Colloid and Interface Science. 2000. Vol. 232. P. 45.
30. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Zielinska-Blajet M. // Fuel. — 2000. Vol. 79. P. 1461.
31. Петров В.С., Симкин Ю.Я., Крылова О.К. // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. Т. 4. С. 389.
32. Пласин Г.В., Бакланова О.Н., Дроздов В.А., Дуплякин В.К., Кузнецов Б.Н., Рудковский А.В., Щипко М.Л. // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 8. С. 715.
33. Ahmad M.A., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K. // Colloids and Surfaces A: Phys.Chem. Eng. Aspects. 2008. Vol. 312. P. 131.
34. Ip A.W.M., Barford J.P., McKay G. // Bioresource Technology. 2008. Vol. 99. P. 8909.
35. Zhang F., Ma H., Chen J., Li G.-D., Zhang Y., Chen J.-S. // Bioresource Tech. 2008. Vol. 99. P. 4803.
36. Sevilla M., Alvarez S., Centeno T.A., Fuertes A.B., Stoeckli F. // Electrochimica Acta. 2007. Vol. 52. P.3207.
37. Pak Ch., Chang H., Kim J. // Pat. US 7220697, 2007.
38. Колесников М.П. Формы кремния в растениях // Успехи биологической химии. 2001. Т. 41. С. 301.
39. Захаров А.М., Беяков А.В., Цвигунов А.Н. // Стекло и керамика. 1993. № 9—10. С. 37.
40. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G., Morgan T.J. // Fuel. 2012. Vol. 94. P. 1.
41. Larichev Y.V., Prosvirin I.P., Shlyapin D.A., Shitova N.B., Tsyru'nikov P.G., Bukhtiyarov V.I. // Kinet. Catal. 2005. Vol. 46. P. 597.
42. Larichev Y.V., Shlyapin D.A., Tsyru'nikov P.G., Bukhtiyarov V.I. // Catalysis Letters. 2008. Vol. 120. P. 204.
43. Козьмина Е.П. Рис и его качество. М.: Колос, 1976. 400 с.
44. Svergun D.I. // J. Appl. Crystallogr. 1992. Vol. 25. P. 495.
45. Konarev P.V., Petoukhov M.V., Volkov V.V., Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 2006. Vol. 39. P. 277.
46. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1995. 518 с.
47. Свeргун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.