

**ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ПЕРЕРОБКИ КУКУРУДЗИ ЯК  
МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ  
ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ**

*к.т.н. В. Пташник<sup>1</sup>, к.ф.-м.н. І. Бордун, М. Садова, А. Борисюк*

*<sup>1</sup> Львівський національний аграрний університет;  
Національний університет “Львівська політехніка”*

**Аналіз проблеми.** Загострення екологічної ситуації, необхідність комплексного очищення як питної води, так і стічних вод, очищення газових викидів, розроблення нанотехнологій з використанням високопористих матеріалів, підвищення енергоємнісних та потужнісних характеристик електрохімічних джерел живлення та суперконденсаторів вимагають нових підходів та методів створення промислових адсорбентів та матеріалів з розвиненою поверхнею. Не слід забувати і про раціональний підхід до використання природних ресурсів, а також застосування процесів рекуперації вуглеводнів. Одним із оптимальних способів об'єднання цих завдань може стати комплексне використання активованого вугілля (АВ), одержаного внаслідок карбонізації та активації матеріалів рослинного походження, у першу чергу – відходів переробки сільськогосподарської продукції.

**Огляд останніх досліджень і публікацій.** В Україні щорічно утворюється велика кількість відходів рослинного походження та побічних продуктів сільськогосподарської промисловості: кісточка фруктових дерев, винограду, шкарлупа горіхів, відходи кукурудзи тощо. Основний метод їх переробки – спалювання, що не лише забруднює довкілля, але і не дає можливості отримувати нову продукцію. Все це сприяє розвитку досліджень, покликаних утилізувати такі відходи шляхом карбонізації та одержання АВ [1, 2]. Аналогічні завдання не менш актуальні і у інших країнах світу, про що свідчить значна кількість публікацій, присвячених утилізації сільськогосподарських відходів для одержання АВ [3–5]. Недоліком основних методів активації є висока зольність та низька сорбційна активність одержуваного вугілля. Тому на перше місце в технологічних процесах починають виходити методи модифікації вже одержаних вуглецевих матеріалів, зокрема, якщо мова йде про використання такого вугілля як активного матеріалу електродів конденсаторів подвійного електричного шару [6, 7]. Для модифікації найчастіше застосовують різні кислоти та термооброблення за підвищених температур у контрольованих атмосферах. Це суттєво змінює в першу чергу наявні поверхневі групи, оскільки модифіковане АВ на два порядки активніше, ніж АВ з однорідною поверхнею у багатьох окисно-відновних та кислотно-основних реакціях. Однак такі методи модифікації енергозатратні та екологічно небезпечні. Тому, безреагентні методи впливу на речовину безперечно перспективні. Серед них провідне місце належить ультразвуковим (УЗ) технологіям, оскільки УЗ коливання активно діють на тепло- і масообмінні процеси в рідинах, на структуру, фракційний склад і властивості твердих тіл, на швидкість і якість хімічних реакцій [8].

**Постановка завдання.** Мета цього дослідження – одержання, УЗ модифікація та вивчення електрохімічних властивостей АВ, вихідними матеріалами для якого були кукурудзяні качани (без насіння) та кукурудзяні рильця.

Такий вибір зумовлений тим, що кукурудза – одна з найпоширеніших і важливих сільськогосподарських культур у світі, у тому числі і в Україні. У 2013 р. Валовий збір кукурудзи досяг 31 млн.т, при цьому площі її вирощування зросли у 4 рази порівняно з 1990 р. та становили 4825 тис.га [9]. У 2014 р. ці показники дещо знизилися, однак, валовий збір кукурудзи становив 28,5 млн.т [10]. За даними Національної академії аграрних наук України, відношення зернової частини врожаю кукурудзи до незернової становить 1:1,3. З урахуванням цього показника та урожаю за 2013–14 роки маса післяжнивних залишків становить близько 37...40 млн.т. Тож Україна має значний потенціал біомаси у вигляді відходів вирощування та переробки кукурудзи на зерно [11].

**Виклад основного матеріалу.** Як вихідну сировину для піролізу використовували кукурудзяні качани та рильця. Сировину спочатку промивали у дистильованій воді кімнатної температури до візуально чистого зливу. Висушували у сушильній шафі в атмосфері повітря за температури 100...110°C до постійної маси. Піроліз виконували у трубчастому реакторі з неіржавної сталі, постійно відкачуючи газоподібні продукти реакції. Активували за традиційною технологією водяною парою за температури 800...850°C. Одержані активовані матеріали промивали дистильованою водою та висушували. Для експериментальних досліджень АВ подрібнювали механічним способом, просівали на просівній машині та відбирали фракції з розміром частинок 80...90 мкм та 40...63 мкм. Для досліджень впливу УЗ у доквітаційному режимі фракцію АВ розміром 80...90 мкм поміщали у сферичний УЗ реактор і заливали дегазованою дистильованою водою. Частота УЗ впливу становила 42 кГц. Вугілля перебувало у реакторі у вигляді 15...20 мас.% суспензії, оскільки зміна вмісту вугілля у дисперсії впливає на результат УЗ модифікації [12]. Енергія, надана за допомогою УЗ суспензії, становила 12,3 кДж. Після модифікації АВ знову висушували та просівали.

Електроди для конденсаторів подвійного електричного шару виготовляли з фракції 40...63 мкм як з вихідного, так і з модифікованого АВ. Для формування електродів використаний тефлоновий в'язучий компонент у співвідношенні АВ:в'язуче = 19:1. Як електроліт для конденсаторів подвійного електричного шару застосували 30 %-вий водний розчин гідроксиду калію марки о.с.ч. Електрохімічні дослідження виконували з допомогою імпедансного спектрометра EcoChemie AutoLab PGStat-100, обладнаного модулем FRA-2.

Відомо [2, 3], що УЗ вплив супроводжується появою продуктів сонохімічних реакцій, причому утворені вільні радикали та пероксид водню спричиняють окислювальну дію на модифіковану поверхню. Водночас УЗ вплив видаляє з води деякі окисники [3]. Отже, повинен змінюватися і склад хімічних поверхневих груп АВ, особливо кисневмісних, який не лише визначає гідрофільність поверхні, але і впливає на питому ємність та внутрішній опір АВ під час використання його як активного матеріалу електродів суперконденсаторів [13, 14].

Вольтамперограми, одержані у триелектродній дослідній комірці для усіх досліджуваних видів АВ, виявилися ідентичними за формою. Для АВ, одержаного з кукурудзяних рилець, за швидкості розгортки 10 мВ/с у діапазоні напруг – 0,9...+ 0,1 В

вольтамперограма наведена на рис. 1. Як бачимо, на ній не проявляються піки, типові для вольтамперограм хімічних джерел струму. Отже, можна стверджувати, що усі досліджувані матеріали володіють хімічною та електрохімічною стабільністю у області прикладених напруг, а процеси заряджання та розряджання є добре оборотними.

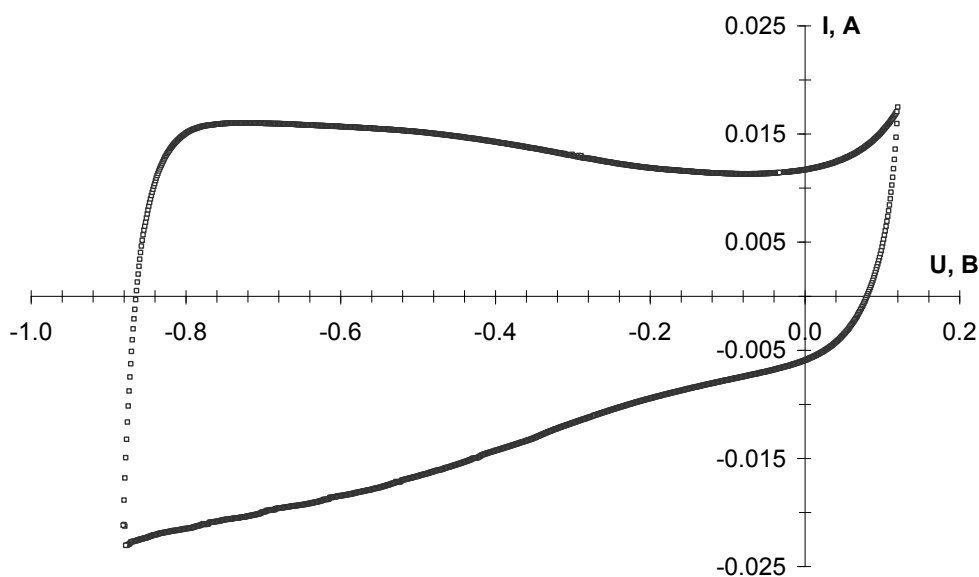


Рис. 1. Типова вольтамперограма досліджених зразків АВ (триелектродна дослідна комірка, швидкість розгортки 10 мВ/с).

На рис. 2. зображено один з циклів заряду-розряду постійним струмом дослідного зразка конденсатора з близькими за масою електродами з немодифікованого АВ з кукурудзяних рилець. Зміна напруги на електродах конденсатора має квазілінійний характер. Це вказує на нефарадеївську природу накопичення заряду та практичну відсутність електрохімічного масоперенесення на межі поділу електрод/електроліт. Розрахована кулонівська ефективність при цьому становить близько 98%.

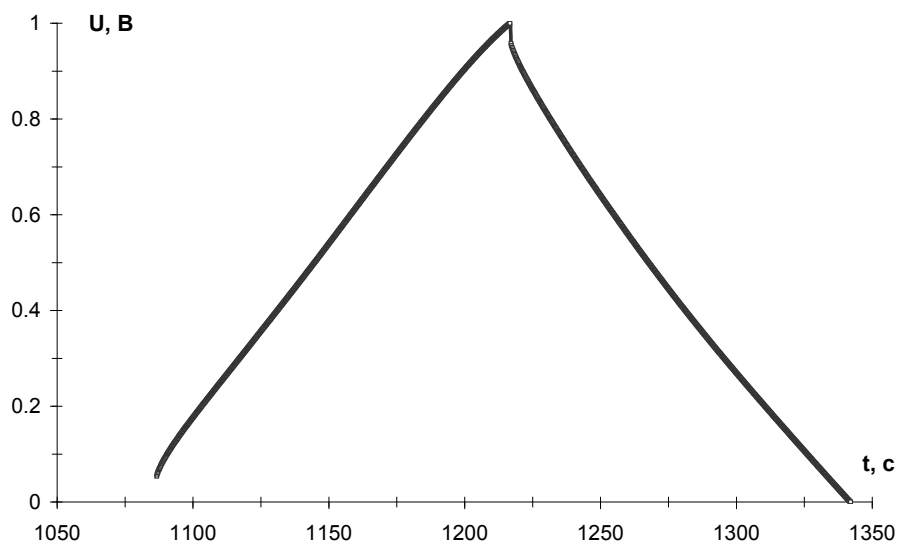


Рис. 2. Хронопотенціограма заряду-розряду постійним струмом дослідного конденсатора з немодифікованого АВ з кукурудзяних рильць.

Для кожного виду АВ отримано значення питомої ємності матеріалу у лужному електроліті (див. таблицю).

#### Питома ємність досліджуваних видів АВ

Вид АВ	Вид сировини	
	кукурудзяні рильця	кукурудзяні качани
Вихідне	115 Ф/г	72 Ф/г
Модифіковане	179 Ф/г	87 Ф/г

Як видно з таблиці, зразки суперконденсаторів, виготовлені на основі вугілля після УЗ впливу докавітаційного режиму, мають питому ємність на 20...50% вищу, ніж у вихідного матеріалу. Отримані дані добре узгоджуються з літературними для немодифікованого АВ, одержаного з кукурудзи.

**Висновки.** Таким чином, виконаний аналіз літературних даних та проведені експериментальні дослідження виявили, що відходи переробки кукурудзи є перспективним матеріалом для одержання АВ, яке може мати широкий спектр застосування, зокрема, як електродний матеріал для одержання суперконденсаторів. Встановлено, що докавітаційний режим УЗ модифікації АВ сприяє збільшенню питомої ємності суперконденсаторів на 20...50% залежно від виду вихідної сировини.

Враховуючи, що в більшості країн з високим рівнем розвитку промисловості питомий показник виробництва АВ становить близько 0,5 кг на людину в рік, а в Україні – лише 0,02 кг, то для подолання такої різниці регулярно імпортують АВ з-за кордону. Розвиток технологій одержання недорогих високопористих матеріалів на основі

переробки відходів сільськогосподарської продукції, у першу чергу – відходів переробки кукурудзи, дасть можливість не лише зменшити навантаження на довкілля, але і забезпечити потреби держави у якісному АВ.

### Бібліографічний список

1. Плехова Е. Л. Кислотно-основные центры адсорбции поверхности пористых углеродных материалов из растительного сырья / Е. Л. Плехова, Ю. О. Лесишина, А. Ф. Дмитрук // Наукові праці ДонНТУ: хімія і хімічна технологія. – 2010. – № 14 (162). – С. 155–159.
2. Жилина М. В. Актуальность исследования процесса карбонизации для получения активированного угля с целью утилизации отходов растительного происхождения / М. В. Жилина, П. В. Карножицкий // Интегровані технології та енергозбереження. – 2012. – № 2. – С. 9–11.
3. Kadirvelu K. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for removal of dyes and metal ions from aqueous solutions / K. Kadirvelu, M. Kavipriya, S. Karthika et al. // Bioresource Technology. – 2003. – Vol. 87. – P. 129–132.
4. Ioannidou O. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – a review / O. Ioannidou, A. Zabaniotou // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2007. – Vol. 11. – P. 1966–2005.
5. Pragma P. Preparation and study of properties of activated carbon produced from agricultural and industrial waste shells / P. Pragma, S. Shipal, Y. Maheshkumar // Res. J. Chem. Sci. – 2013. – Vol. 3(12). – P. 12–15.
6. Regisser F. Randomly oriented graphite electrode. Part 1. Effect of electrochemical pretreatment on the electrochemical behavior and chemical composition of electrode / F. Regisser, M.-A. Lavoie, G. Y. Champagne, D. Belanger // J. Electroanal. Chem. – 1996. – Vol. 415. – P. 47–54.
7. Остафійчук Б. К. Вплив хімічної обробки на властивості активованих вуглецевих матеріалів / Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, Б. І. Рачій та ін. // Physics and Chemistry of Solid State. – 2008. – 9, № 3. – С. 609–612.
8. Leong T., Ashokkumar M., Kentish S. The fundamentals of power ultrasound – a review // Acoustics Australia. – 2011. – № 2. – P. 54–63.
9. Підсумки збору врожаю основних сільськогосподарських культур, плодів, ягід та винограду у 2013 році: №24/0/06.1 вн-14: Державна служба статистики України, 2014. – Режим доступу : <http://www.ukrstat.gov.ua/>.
10. Підсумки збору врожаю основних сільськогосподарських культур, плодів, ягід та винограду у 2014 році: №8/0/06.1 вн-15: Державна служба статистики України, 2015. – Режим доступу : <http://www.ukrstat.gov.ua/>.
11. Перспективи використання відходів сільського господарства для виробництва енергії в Україні. [Електронний ресурс] : за даними Біоенергетичної асоціації України / Г. Г. Гелетука, Т. А. Железна // Аналітичні записки БАУ. – 2014. – 33 с. – Режим доступу: <http://www.uabio.org/img/files/docs/position-paper-uabio-7-ua.pdf>.
12. Kusters K. A. Energy Size Reduction Laws for Ultrasonic Grinding / K. A. Kusters, S. E. Pratsinis, S. G. Thoma and D.M. Smith // Powder technology. - 1994. – Vol. 80. – P. 253–263.
13. Centeno T. A. The role of textural characteristics and oxygen-containing surface groups in the supercapacitor performances of activated carbons. / T. A. Centeno, F. Stoeckli // Electrochimica Acta. – 2006. – Vol. 52. – P. 560–566.
14. Nakamura M. Influence of physical properties of activated carbons on characteristics of electric double-layer capacitors / M. Nakamura, M. Nakanishi, K. Yamamoto // J. Power Sources. – 1996. – Vol. 60. – P. 225–231.

**В. Пташник, І. Бордун, М. Садова, А. Борисюк. Перспективи використання відходів переробки кукурудзи як матеріалу для одержання активованого вугілля для суперконденсаторів.**

Показано, що Україна має дуже великий потенціал біомаси у вигляді відходів вирощування та переробки кукурудзи на зерно – до 40 млн.т. на рік. Одержано активоване вугілля з відходів переробки кукурудзи. На основі отриманих з рослинної сировини піролітичних вуглецевих матеріалів зібрані і досліджені лабораторні зразки суперконденсаторів з водним розчином лужного електроліту. Методами циклічної вольтамперометрії і хроноамперометрії вивчено властивості отриманих біовуглецевих матеріалів. Досліджено вплив ультразвукового випромінювання у докавітаційному режимі на властивості активованого вугілля з кукурудзяних рилець та качанів. Встановлено, що докавітаційний режим ультразвукової модифікації активованого вугілля сприяє збільшенню питомої ємності суперконденсаторів на 20...50 % залежно від виду вихідної сировини для одержання вугілля.

**Ключові слова:** суперконденсатор, відходи переробки кукурудзи, активоване вугілля, питома ємність, ультразвукова модифікація.

**V. Ptashnyk, I. Bordun, M. Sadova, A. Borysiuk. Perspectives of waste recycled corn using as the material for obtaining activated carbon with subsequent application in supercapacitors.**

It was shown that Ukraine has a great potential of biomass as waste in growing and processing of corn – up to 40 million tons per year. Activated carbon from waste corn was obtained. On the basis of the obtained vegetable-based carbon materials laboratory patterns of supercapacitors with an aqueous alkaline electrolyte were fabricated and investigated. Properties of obtained carbon substances are established by the methods of voltamperometry and chronoamperometry. Influence of ultrasonic irradiation in pre-cavitation mode on the properties of activated carbon from corn silk and cobs was investigated. It has been shown that pre-cavitation mode ultrasound modification of activated carbon increases the specific capacity supercapacitors on 20...50 % depending on the type of initial raw material to produce carbon.

**Keywords:** supercapacitor, corn processing waste, activated carbon, specific capacity, ultrasound modification.

**В. Пташник, И. Бордун, М. Садовая, А. Борисюк. Перспективы использования отходов переработки кукурузы как материала для получения активированного угля для суперконденсаторов.**

Показано, что Украина имеет очень большой потенциал биомассы в виде отходов выращивания и переработки кукурузы на зерно – до 40 млн.т. в год. Синтезирован активированный уголь из отходов переработки кукурузы. На основе полученных из растительного сырья пиролитических углеродных материалов собраны и исследованы лабораторные образцы суперконденсаторов с водным раствором щелочного электролита. Методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии изучены свойства полученных биоуглеродных материалов. Исследовано влияние ультразвукового излучения в докавитационном режиме на свойства активированного угля из кукурузных рилець и качанов. Выявлено, что докавитационный режим ультразвуковой модификации

активированного угля способствует увеличению удельной емкости суперконденсаторов на 20...50% в зависимости от вида исходного сырья для получения угля.

**Ключевые слова:** суперконденсатор, отходы переработки кукурузы, активированный уголь, удельная емкость, активированный уголь.