

Научная статья

УДК 66.092-977

DOI: 10.37482/0536-1036-2022-5-173-185

Контроль качества активированного угля методом ядерного магнитного резонанса

*Р.Г. Сафин*¹, *д-р техн. наук, проф.*; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5790-4532>

В.Г. Сотников^{1✉}, *аспирант*; ResearcherID: [AAE-2116-2022](https://orcid.org/0000-0002-6202-5487),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6202-5487>

*Л.Ю. Грунин*², *канд. хим. наук, доц.*; ResearcherID: [H-9850-2014](https://orcid.org/0000-0001-6195-042X),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6195-042X>

*М.С. Иванова*², *аспирант*; ResearcherID: [AAE-5934-2022](https://orcid.org/0000-0001-8588-5909),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8588-5909>

*Д.Ф. Зиятдинова*¹, *д-р техн. наук, проф.*; ResearcherID: [M-7871-2016](https://orcid.org/0000-0003-2801-4642),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2801-4642>

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, Республика Татарстан, Россия, 420015; safin@kstu.ru, vcvcvc12345678@gmail.com✉, ziatdinova2804@gmail.com

²Поволжский государственный технологический университет, пл. Ленина, д. 3, г. Йошкар-Ола, Республика Марий Эл, Россия, 424000; mobilenmr@hotmail.com, mariya-ivanova@list.ru

Поступила в редакцию 21.01.22 / Одобрена после рецензирования 24.04.22 / Принята к печати 28.04.22

Аннотация. Производство активированного угля методом пирогенетического разложения – это сложный высокотемпературный процесс, проходящий в несколько этапов. Качество получаемого активированного угля в основном зависит от влажности исходного сырья и степени удаления примесей из твердого углеродистого остатка. Оперативная оценка этих параметров с учетом специфики производства сильно затруднена. Применение методов ЯМР-релаксометрии может существенно ускорить процесс измерения данных параметров в *at-line*, *on-line* и *in situ* условиях. Цель исследования – определение абсолютной влажности исходного сырья, промежуточных и готовых продуктов, а также контроль их степени пиролиза на различных этапах производства активированного угля по протонной плотности. В качестве объектов исследования выступали образцы лигниноцеллюлозной группы, от влажного сырья до готового продукта. Для измерения влажности образцов и их протонной плотности проводили эксперименты ЯМР с импульсной последовательностью Magic Sandwich Echo (MSE). Выявлена однозначная корреляция протонной плотности и степени пиролиза изучаемых материалов. Экспериментальные результаты могут быть применены для дальнейшего усовершенствования предложенных методик оценки указанных параметров. Установлено, что эксперимент MSE позволяет довольно точно определить влажность как исходного растительного сырья, так и продуктов карбонизации, включая активированный уголь. Представлены данные по динамике изменения протонной плотности образцов растительного сырья при термическом разложении. Обнаружена прямая корреляция изменения протонной плотности образцов и их удельной плотности при термической переработке. Протонная плотность образцов исходного сырья имеет различные значения, в то время как про-

тонная плотность образцов угля различается гораздо меньше. Данное наблюдение говорит о том, что из образцов удаляются химические вещества, в связи с чем плотность протонов падает. Результаты исследования позволят усовершенствовать системы промежуточного и окончательного контроля в процессе получения активированного угля методом термической переработки.

Ключевые слова: активированный уголь, пиролиз, ядерный магнитный резонанс, протонная плотность, степень пиролиза

Благодарности: Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта № 075-15-2021-699.

Для цитирования: Сафин Р.Г., Сотников В.Г., Грунин Л.Ю., Иванова М.С., Зиятдинова Д.Ф. Контроль качества активированного угля методом ядерного магнитного резонанса // Изв. вузов. Лесн. журн. 2022. № 5. С. 173–185. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2022-5-173-185>

Original article

Quality Control of Activated Carbon by the Nuclear Magnetic Resonance Method

Rushan G. Safin¹, Doctor of Engineering, Prof.;

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5790-4532>

Viktor G. Sotnikov², Postgraduate Student; ResearcherID: [AAE-2116-2022](https://orcid.org/0000-0002-6202-5487),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6202-5487>

Leonid Yu. Grunin², Candidate of Chemistry, Assoc. Prof.; ResearcherID: [H-9850-2014](https://orcid.org/0000-0001-6195-042X),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6195-042X>

Maria S. Ivanova², Postgraduate Student; ResearcherID: [AAE-5934-2022](https://orcid.org/0000-0001-8588-5909),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8588-5909>

Dilyara F. Ziatdinova¹, Doctor of Engineering, Prof.; ResearcherID: [M-7871-2016](https://orcid.org/0000-0003-2801-4642),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2801-4642>

¹Kazan National Research Technological University, ul. K. Marksa, 68, Kazan, Republic of Tatarstan, 420015, Russian Federation; safin@kstu.ru, vcvvcv12345678@gmail.com[✉], ziatdinova2804@gmail.com

²Volga State University of Technology, pl. Lenina, 3, Yoshkar-Ola, Republic of Mari El, 424000, Russian Federation; mobilenmr@hotmail.com, mariya-ivanova@list.ru

Received on January 21, 2022 / Approved after reviewing on April 24, 2022 / Accepted on April 28, 2022

Abstract. The production of activated carbon by pyrogenetic decomposition is a complex high-temperature process that involves several stages. The quality of the produced activated carbon primarily depends on the moisture content of raw material and the degree of removal of impurities from the solid carbon residue, operational assessment of which is rather difficult due to the production specifics. The use of NMR relaxometry methods can significantly speed up the process of measuring these parameters in *at-line*, *on-line* and *in situ* conditions. The research aims at determining the absolute moisture content of the raw material, intermediate and finished products, as well as controlling their pyrolysis degree at different stages of activated carbon production via proton density. Samples of



the lignocellulosic group (from wet raw material to the finished product) were the research objects. NMR experiments with the Magic Sandwich Echo (MSE) pulse sequence were carried out for measuring the moisture content and proton density of the samples. The study revealed an unambiguous correlation between the values of proton density and the pyrolysis degree of the samples. The experimental results can be used in further improvement of the proposed methods for estimating the specified parameters. It was found that the MSE experiment makes it possible to determine quite accurately the moisture content in both the initial plant raw material and the carbonization products, including activated carbon. The paper presents data on the dynamics of changes in the proton density of samples of plant raw materials during thermal decomposition. A direct correlation was found between changes in the proton density of the samples and their specific density during thermal processing. The proton density of the raw material samples has different values, while the proton density of the carbon samples varies much less. This observation shows that chemicals are being removed from the samples, causing the proton density to decrease. The research results will improve the systems of intermediate and final control in the process of obtaining activated carbon by thermal processing.

Keywords: activated carbon, pyrolysis, nuclear magnetic resonance, proton density, pyrolysis degree

Acknowledgments: The research was carried out using the equipment of the Center for Collective Use “Nanomaterials and Nanotechnologies” of the Kazan National Research Technological University with the financial support of the project by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of grant No. 075-15-2021-699.

For citation: Safin R.G., Sotnikov V.G., Grunin L.Yu., Ivanova M.S., Ziatdinova D.F. Quality Control of Activated Carbon by the Nuclear Magnetic Resonance Method. *Lesnoy Zhurnal = Russian Forestry Journal*, 2022, no. 5, pp. 173–185. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2022-5-173-185>

Введение

Активированный уголь – ценный для промышленности продукт, который может быть получен из различного неликвидного сырья. Активированный уголь высокого качества целесообразно производить в вертикальных ретортах по принципу пиролиза с последующей паровой активацией. Данный метод предполагает непрерывность процесса, поэтому особую сложность представляет оперативный контроль промежуточных продуктов на разных этапах производства [5, 6].

В современных установках для получения активированного угля применяют следующие технологические операции: сушку исходного сырья; термическое разложение; активацию карбонизата; охлаждение активированного угля [5]. Промежуточный контроль можно выполнять на каждой стадии производства путем забора проб. На сегодняшний день существуют экспресс-методы определения физико-химических параметров, наиболее точным является ядерный магнитный резонанс (ЯМР) [1, 4].

Явление ЯМР заключается в резонансном поглощении электромагнитной энергии макроскопической системой ядерных магнитных моментов, помещенных в постоянное внешнее магнитное поле. ЯМР используют в интроскопии, где он больше известен как магнитно-резонансная томография (МРТ), и в спектроскопии. Именно спектроскопия ЯМР в основном применяется для контроля качества продукции.

В частности, для мониторинга физико-химических показателей исходного сырья, промежуточных продуктов пиролиза и готового активированного угля может быть выбран метод ^1H ЯМР-релаксометрии, который активно применяется для исследования физико-химических свойств пористой структуры различных адсорбентов и горных пород, совместного содержания влаги и жира, процессов замораживания [2, 3]. Преимущества данного метода заключаются в скорости анализа, высокой воспроизводимости результатов, отсутствии разрушающего воздействия на образец. Кроме того, используемый при этом прибор не требует специальной подготовки образца, а анализ – оператора высокой квалификации [12].

В ^1H ЯМР-релаксометрии существуют параметры спин-решеточной (T_1) продольной и спин-спиновой (T_2) поперечной составляющей вектора ядерной намагниченности. По времени этих параметров разработаны эксперименты для параметра T_1 : насыщение-восстановление (Saturation-Recovery, SR) и инверсия-восстановление (Inversion-Recovery, IR); для параметра T_2 : эксперименты спада свободной индукции (Free Induction Decay, FID), «сплошное эхо» (Solid Echo, SE) и «магическое сэндвич-эхо» (Magic Sandwich Echo, MSE), последний имеет наибольшую эффективность в сравнении с первыми двумя экспериментами [7, 17].

Эксперименты ЯМР в сочетании с методом изопиестических серий показали хорошие результаты при описании структуры и свойств целлюлозы, где в качестве зонда выступали молекулы воды [2, 3]. Однако научных исследований взаимодействия древесных и активированных углей с водой методами ЯМР не так много [16–18]. В этой работе рассмотрено применение экспериментов ЯМР для оценки абсолютной влажности и выявления корреляции протонной плотности и степени пиролиза анализируемых образцов.

Объекты и методы исследования

Наибольшее распространение в России имеет активированный уголь марок БАУ (березовый активированный уголь). Однако существуют технологии получения активированного угля из различных отходов растительного происхождения. В работе рассматриваются отходы древесины лиственницы, скорлупы грецкого ореха, льняной ткани. Выбор данных отходов обусловлен различием в дольных содержаниях целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина.

Образцы древесины лиственницы, льняной ткани, скорлупы грецкого ореха (табл. 1) были подвергнуты термическому воздействию на экспериментальном стенде (рис. 1) с целью получения образцов с разной степенью пиролиза, включая активированный уголь [5]. Экспериментальный стенд для пирогенетического разложения растительных отходов состоял из камеры пиролиза 1, муфельной печи 2, сепаратора 3, мерника дистиллята 4, гидрозатвора 5, сборника газа 6.

Измерения ЯМР производили на сухих, воздушно-сухих и равновесно увлажненных водяным паром образцах. Исходное сырье сушили при 105 ± 2 °C до постоянной массы, а угли после пиролиза и активации – при 200 ± 2 °C. Для равновесного увлажнения пробы выдерживали в эксикаторе с содержанием влажности по отношению к сухому веществу 100 % при 20 ± 1 °C в течение недели.

Таблица 1

Образцы для физико-химического анализа
Samples for physical and chemical analysis

Наименование	Продолжительность пиролиза, мин	Лиственница	Скорлупа грецкого ореха	Льняная ткань
Сырье влажное	–	+	–	+
Сырье сухое	–	+	+	+
Обугленное сырье	30	+	+	–
Уголь 1	50	+	+	–
Уголь 2	70	+	+	+
Уголь 3	100	+	+	+
Уголь активированный	100	+	+	+
Уголь активированный увлажненный	100	+	–	–

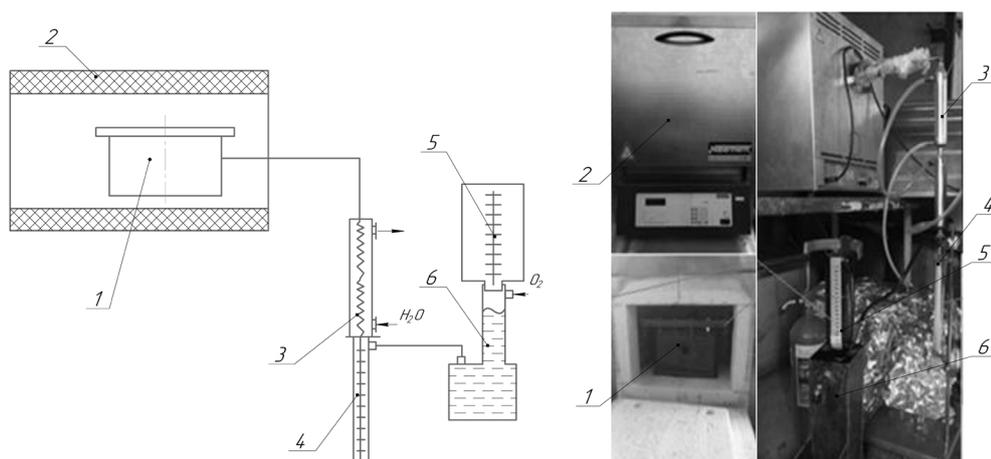


Рис. 1. Схема и внешний вид экспериментального стенда для пиролиза растительных отходов

Fig. 1. Scheme and appearance of the test stand for plant waste pyrolysis

Для оценки абсолютной влажности и протонной плотности образцов был выбран импульсный эксперимент MSE. Данный эксперимент состоит из импульса 90° , за которым следует временная задержка длиной τ , затем цикл из 2 импульсов 90° с одинаковой фазой и 2 блоками импульсов между ними. Каждый блок включает 4 импульса 90° . Фазы блоков импульсов инвертированы по отношению друг к другу. После применения последовательности импульсов и временной задержки генерируется «магическое эхо» (рис. 2). Таким образом, удвоенный цикл импульсами 90° позволяет достигнуть «обращения времени», тем самым восстанавливая утерянный сигнал как эхо. MSE требует 4-ступенчатого фазового циклирования [16, 17].

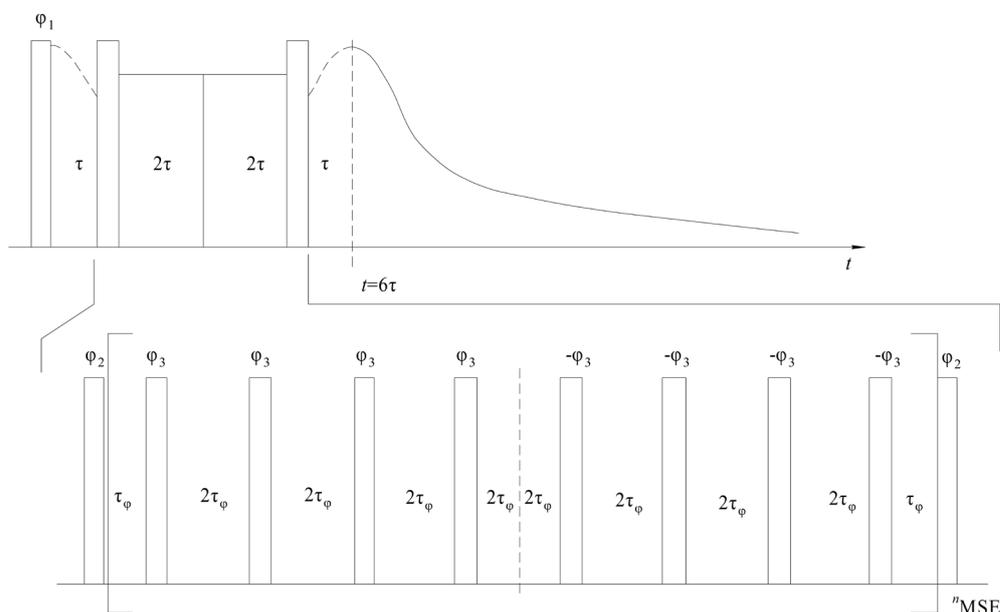


Рис. 2. Импульсная диаграмма MSE

Fig. 2. MSE pulse diagram

Исследования проведены при помощи ЯМР-анализатора (рис. 3), принцип действия которого основан на возбуждении спиновой системы исследуемого образца, находящегося в постоянном магнитном поле. Простейший ЯМР-релаксометр состоит из электронного блока, включающего в себя передатчик сигнала RX и выводное устройство TX, и магнитной системы с датчиком. Управление осуществляется специальным программным обеспечением [19–21].

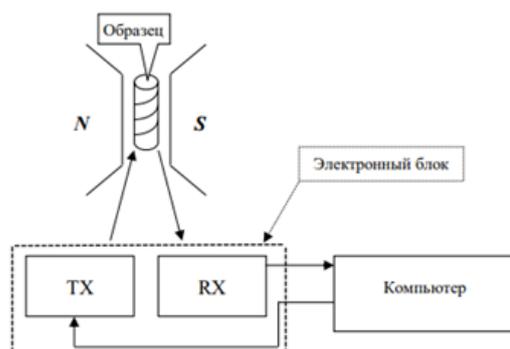


Рис. 3. Схема устройства ЯМР-анализатора

Fig. 3. Structure diagram of the NMR analyzer

Все измерения выполнены на ЯМР-анализаторе Spin Track, оперирующем на частоте 19 МГц для ядер водорода. Температуру магнита ЯМР-анализатора поддерживали с помощью термоконтроллера на уровне 30 °С. Длительность 90° импульса была равна 3,3 мкс, а 180° – 6,5 мкс; время звона приемного тракта устройства – 12 мкс; время между сканированиями – 1200 мс. Помимо вышеприведенных значений настроек системы, в программном обеспечении Relax8 были заданы количество сканирований – 100, усиление приемника – 6.

Результаты исследования и их обсуждение

Измерение спада свободной индукции (FID) с помощью последовательности MSE позволяет определять влагосодержание образца и его протонную плотность. Численная оценка параметров основывается на расчетах с применением усредненных амплитуд сигналов, поскольку такой способ дает хорошо воспроизводимые результаты. Ниже подробно рассмотрено определение каждого из этих параметров [13–15].

Так, для измерения абсолютной влажности необходимо найти отношение усредненной амплитуды сигнала FID от сорбированной воды A_w к усредненной амплитуде FID образца A_0 [9–11] с учетом их протонных населенностей ρ_{Hw} и ρ_{H0} :

$$w = \frac{A_w}{A_0} \cdot \frac{\rho_{H0}}{\rho_{Hw}} \cdot 100 \text{ \%}.$$

В табл. 2 показаны результаты измерения абсолютной влажности образцов в воздушно-сухом и равновесно увлажненном состояниях.

Таблица 2

Результаты измерения абсолютной влажности образцов T , % ($P = 0,95$; $n = 5$)

Results of measuring the absolute moisture content of samples ($P = 0.95$; $n = 5$)

Образец	Состояние	
	воздушно-сухое	равновесно увлажненное
Древесина лиственницы	9,24 ± 0,45	25,31 ± 4,20
Скорлупа грецкого ореха	2,43 ± 0,63	10,67 ± 0,80
Льняная ткань	1,76 ± 0,25	45,89 ± 6,20
Древесный уголь	5,69 ± 0,56	11,01 ± 0,65
Биоуголь из скорлупы грецкого ореха	5,52 ± 0,40	12,34 ± 0,68
Биоуголь из ткани льна	5,34 ± 0,50	15,39 ± 0,74
Активированный уголь из древесины лиственницы	3,01 ± 0,33	9,23 ± 0,90
Активированный уголь из скорлупы грецкого ореха	3,97 ± 0,30	9,11 ± 0,66
Активированный уголь из ткани льна	2,54 ± 0,48	8,65 ± 0,62
Аптечный активированный уголь	8,41 ± 1,0	27,22 ± 0,56

Сорбция воды способна вызывать набухание проб. Результаты вычитания из показателей влажных образцов амплитуд MSE тех же образцов при сухих состояниях представлены на рис. 4. Предполагается, что начальный возрастающий участок графика свидетельствует о возникающем набухании в пробах, которое проявляется в переходе части жесткой решетки в подвижное состояние при увеличении межпротонных расстояний в процессе увлажнения. В древесине этому явлению способствуют лигнин и гемицеллюлозы. Набухание древесного угля, вероятно, связано с наличием аморфных (менее упорядоченных) областей, которые возникли под влиянием воды, находящейся в закрытых порах. Активация перегретым водяным паром, скорее всего, привела к раскрытию некоторой доли закрытых пор

и высвобождению молекул воды, а также к уплотнению структуры угля. По этой причине в активированном угле лиственницы практически не происходит набухания.

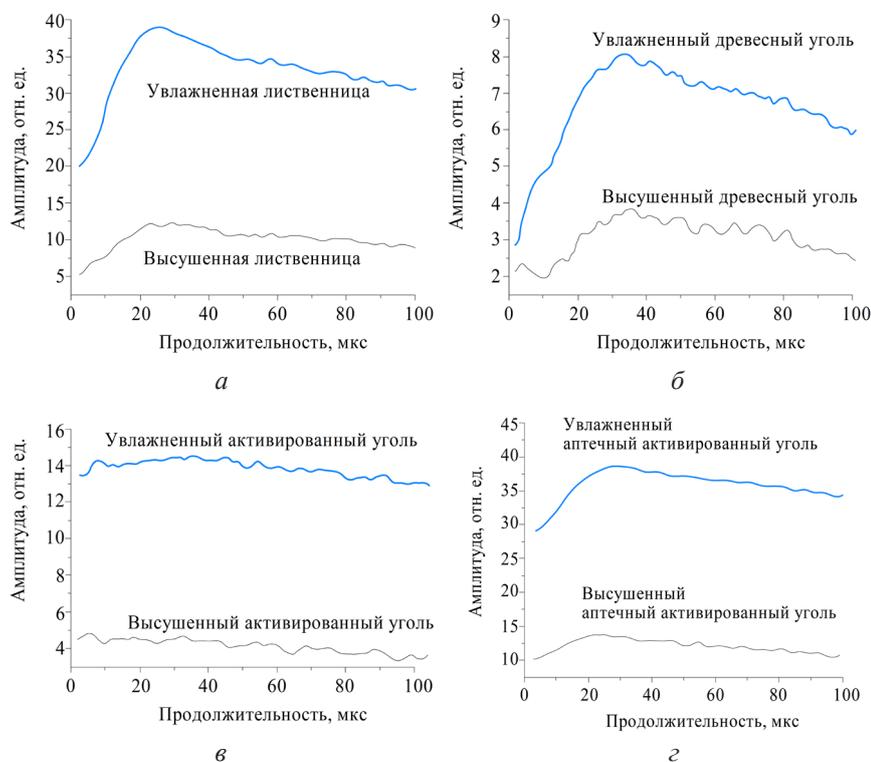


Рис. 4. Амплитуды MSE в образцах: *а* – лиственницы; *б* – древесного угля; *в* – активированного угля; *г* – аптечного активированного угля

Fig. 4. MSE amplitudes: *a* – in larch samples; *б* – in charcoal samples; *в* – in activated carbon samples; *г* – in pharmacy activated carbon samples

Протонная плотность (или массовая доля атомов водорода) сухих образцов может рассматриваться в качестве показателя наличия оставшихся фрагментов органических соединений после стадии пиролиза. Для оценки этого показателя используются спад MSE эталонного образца, например дистиллированной воды (так как известен ее химический состав), и следующее соотношение:

$$\rho_{p_dry} = \frac{A_{dry}(0)N_p}{A_w m_{dry}},$$

где $A_{dry}(0)$ – амплитуда MSE образца в нулевой момент времени; N_p – количество протонов в воде; m_{dry} – масса сухого образца.

В ходе проведения экспериментов по изучению протонной плотности образцов были получены зависимости, представленные на рис. 5.

Для каждого образца проводили 3 эксперимента по пиролизу и 1 по активации. Также были измерены протонные плотности сухих образцов.

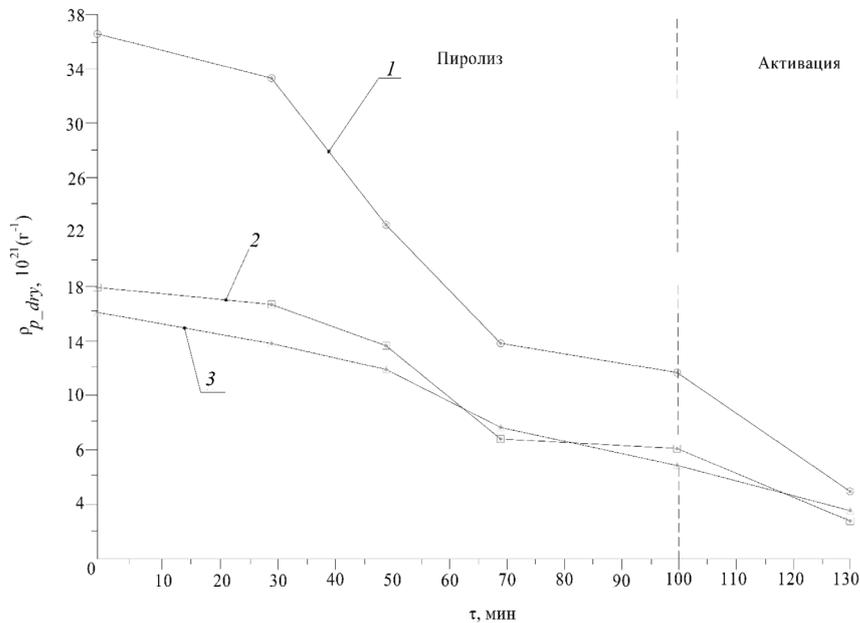


Рис. 5. Изменение протонной плотности по продолжительности термического воздействия: 1 – древесина лиственницы; 2 – льняная ткань; 3 – скорлупа грецкого ореха

Fig. 5. Change in proton density over the thermal exposure time: 1 – larch wood; 2 – flax fabric; 3 – walnut shell

На начальных этапах прогрева в пиролизной камере (30...50 мин) образцы имели совершенно различные концентрации протонов. Через 70 и 100 мин пиролиза кривые стабилизировались. Даже среди пиролизных продуктов лигниноцеллюлозных отходов концентрация протонов различалась более чем в 1,5 раза после пиролиза. Данное явление можно объяснить содержанием в древесине тяжелых смол, следы которых остались в древесном угле по завершении пиролиза.

Измерение протонной плотности образцов после паровой активации практически не изменило соотношений. Например, протонная плотность активированного угля лиственницы составила $4,7 \cdot 10^{21} \text{ г}^{-1}$, в то время как у тканей – $2,86 \cdot 10^{21} \text{ г}^{-1}$. Сопоставление этих значений показывает, что соотношение осталось более чем в 1,5 раза выше для древесины. Из экспериментальных и литературных данных нам известно, что выход продукции активированного угля для древесины составляет 15...18 % от общей удельной массы [18]. По результатам эксперимента мы установили, что протонная плотность активированного угля на основе лиственницы – 16,8 % от протонной плотности исходной древесины. Очевидно, степень пиролиза зависит от продолжительности термического воздействия [8].

На рис. 6 представлена гистограмма такой зависимости. Полное удаление примесей из углеродистого остатка соответствует 100 %-й степени пиролиза.

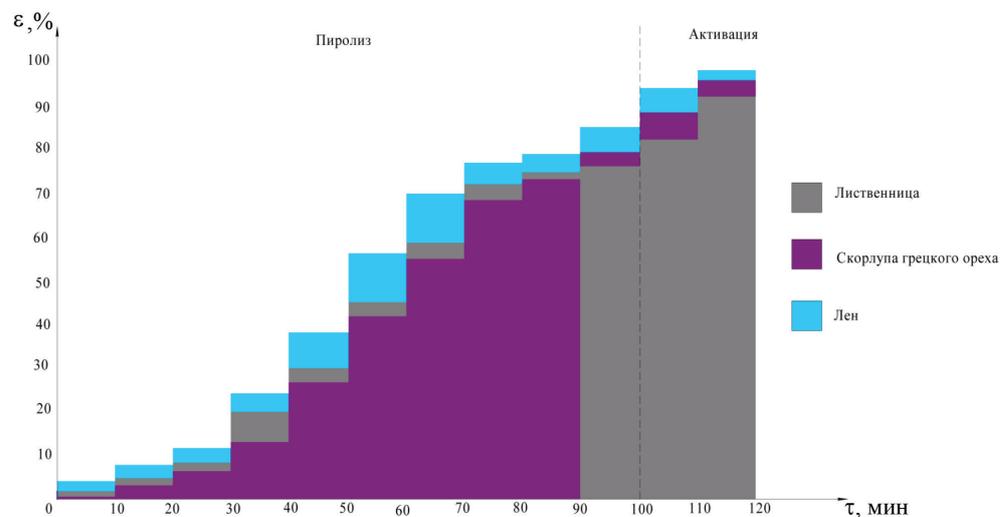


Рис. 6. Зависимость степени пиролиза древесины лиственницы от продолжительности термического воздействия

Fig. 6. Dependence of the pyrolysis degree of larch wood on the thermal exposure time

По данным рис. 5 и 6 получена зависимость степени пиролиза древесины лиственницы от ее протонной плотности. Согласно рис. 7, уменьшение количества протонов в единице массы образца соответствует общему уменьшению массы перерабатываемого сырья. Таким образом, по измеренному значению протонной плотности можно оперативно определять степень пиролиза сырья.

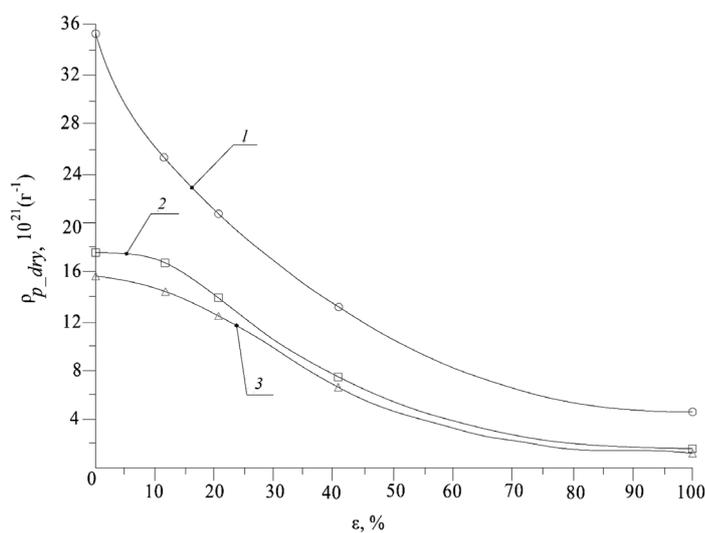


Рис. 7. Зависимость протонной плотности образцов от их степени пиролиза: 1 – лиственница; 2 – льняная ткань; 3 – скорлупа грецкого ореха

Fig. 7. Dependence of proton density of the samples on their pyrolysis degree: 1 – larch; 2 – flax fabric; 3 – walnut shell

Описанные выше подходы могут быть использованы при создании цифровых моделей для автоматизированных систем контроля качества промежуточной и готовой продукции на производстве активированного угля. Методы ^1H ЯМР-релаксометрии применимы для оценки на основе протонной плотности таких параметров, как влагосодержание и степень пиролиза сырья.

Заключение

В ходе исследования протонной плотности было установлено, что в древесном и активированном угле лиственницы присутствуют фрагменты органических соединений, которые выступают в качестве поверхностных активных центров для адсорбирующихся молекул воды. Протонная плотность анализируемых образцов однозначно и монотонно связана с их степенью пиролиза. Согласно данным эксперимента MSE, в лиственнице и древесном угле на ее основе наблюдается частичное набухание при взаимодействии с водяным паром. В целом измерение влагосодержания сырья и продуктов карбонизации показало точные результаты, наибольшая точность наблюдается при измерении сухих образцов. Методы ^1H ЯМР-релаксометрии могут быть применены для оперативного контроля качества промежуточных и готовых продуктов на производстве активированного угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Гогелашвили Г.Ш., Вартапетян Р.Ш., Ладычук Д.В., Хозина Е.В., Грунин Ю.Б. Энергетические характеристики адсорбированной воды в активных углях по данным ЯМР-релаксации // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84, № 2. С. 327–331.
Gogelashvili G.Sh., Vartapetyan R.Sh., Ladychuk D.V., Khozina E.V., Grunin Yu.B. Energy Characteristics of Adsorbed Water in Activate Carbons according to NMR Relaxation Data. *Zhurnal fizicheskoi khimii* = Russian Journal of Physical Chemistry A, 2010, vol. 84, no. 2, pp. 327–331. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0036024410020196>
2. Гогелашвили Г.Ш., Ладычук Д.В., Грунин Ю.Б., Гордеев М.Е., Абзальдинов Х.С. Исследование влияния температуры на состояние активной поверхности микропористых активных углей импульсным методом ЯМР // Вестн. технол. ун-та. 2015. Т. 18, № 13. С. 30–33.
Gogelashvili G.Sh., Ladychuk D.V., Grunin Yu.B., Gordeev M.E., Abzaldinov Kh.S. A Study of the Temperature Effect on the State of the Active Surface of Microporous Activated Carbons by the pulsed NMR method. *Bulletin of the Technological University*, 2015, vol. 18, no. 13, pp. 30–33. (In Russ.).
3. Гогелашвили Г.Ш., Ладычук Д.В., Хозина Е.В., Грунин Ю.Б., Ярошевская Х.М. Состояние сорбированной воды в микропористых активных углях по данным ЯМР-релаксации // Вестн. технол. ун-та. 2015. Т. 18, № 4. С. 50–53.
Gogelashvili G.Sh., Ladychuk D.V., Khozina E.V., Grunin Yu.B., Yaroshevskaya H.M. The State of Sorbed Water in Microporous Activated Carbons according to NMR Relaxation Data. *Bulletin of the Technological University*, 2015, vol. 18, no. 4, pp. 50–53. (In Russ.).
4. Гогелашвили Г.Ш., Хозина Е.В., Вартапетян Р.Ш., Ладычук Д.В., Грунин Ю.Б. Определение размера микропор активных углей импульсным методом ЯМР // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85, № 7. С. 1343–1347.

Gogelashvili G.Sh., Khozina E.V., Vartapetyan R.Sh., Ladychuk D.V., Grunin Yu.B. Determining the Sizes of Micropores in Activated Charcoals by the Pulsed NMR Method. *Zhurnal fizicheskoi khimii* = Russian Journal of Physical Chemistry A, 2011, vol. 85, no. 7, pp. 1343–1347. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0036024411070089>

5. Сафин Р.Г., Сотников В.Г., Зиятдинова Д.Ф. Пирогенетическая переработка органических отходов текстильной промышленности в адсорбенты // Изв. вузов. Технология текстил. пром-сти. 2021. № 5(395). С. 229–235.

Safin R.G., Sotnikov V.G., Ziatdinova D.F. Textile Industry Organic Waste Pyrogenetic Processing into Adsorbents. *Textile Industry Technology*, 2021, no. 5(395), pp. 229–235. (In Russ.). https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_5_229

6. Agrafioti E., Bouras G., Kalderis D., Diamadopoulos E. Biochar Production by Sewage Sludge Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 101, pp. 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.010>

7. Bridle T.R., Pritchard D. Energy and Nutrient Recovery from Sewage Sludge via Pyrolysis. *Water Science and Technology*, 2004, vol. 50, iss. 9, pp. 169–175. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0562>

8. Carey D.E., McNamara P.J., Zitomer D.H. Biochar from Pyrolysis of Biosolids for Nutrient Adsorption and Turfgrass Cultivation. *Water Environment Research*, 2015, vol. 87, iss. 12, pp. 2098–2106. <https://doi.org/10.2175/106143015X14362865227391>

9. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Gal'braikh L.S., Sheveleva N.N., Masas D.S. Dispersion Peculiarities of Crystalline Cellulose upon Its Moistening. *Fibre Chemistry*, 2018, vol. 49, no. 5, pp. 321–326. <https://doi.org/10.1007/s10692-018-9890-6>

10. Grunin Yu.B., Grunin L.Yu., Ivanova M.S., Masas D.S. Features of the Structural Organization and Sorption Properties of Cellulose. *Fibre Chemistry*, 2020, vol. 51, no. 5, pp. 325–332. <https://doi.org/10.1007/s10692-020-10106-9>

11. Gogelashvili G.Sh., Vartapetyan R.Sh., Ladychuk D.V., Grunin Yu.B., Khozina E.V. Specific Features of the Adsorption and Nuclear Magnetic Relaxation of Water Molecules in Active Carbons. 1. Relation between the Spin-Spin Relaxation of Adsorbed Water Molecules and Structural Parameters of Microporous Active Carbons. *Colloid Journal*, 2003, vol. 65, iss. 5, pp. 545–551. <https://doi.org/10.1023/A:1026159420171>

12. Gogelashvili G.Sh., Vartapetyan R.Sh., Ladychuk D.V., Grunin Yu.B., Khozina E.V. Specific Features of the Adsorption and Nuclear Magnetic Relaxation of the Water Molecules in Active Carbons. *Colloid Journal*, 2004, vol. 66, iss. 3, pp. 271–276. <https://doi.org/10.1023/B:COLL.0000030835.40521.72>

13. Guo J.-C., Zhou H.-Y., Zeng J., Wang K.-J., Lai J., Liu Y.-X. Advances in Low-Field Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Technologies Applied for Characterization of Pore Space Inside Rocks: A Critical Review. *Petroleum Science*, 2020, no. 17, pp. 1281–1297. <https://doi.org/10.1007/s12182-020-00488-0>

14. Lewandowski W.M., Radziemska E., Ryms M., Ostrowski P. Modern Methods of Thermochemical Biomass Conversion into Gas, Liquid and Solid Fuels. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 2011, vol. 18, pp. 39–47. <https://doi.org/10.1002/chin.201238271>

15. Liu Z., Hughes M., Tong Y., Zhou J., Kreutter W., Valtierra D., Singer S., Zitomer D., McNamara P. Enhanced Energy and Resource Recovery via Synergistic Catalytic Pyrolysis of Byproducts from Thermal Processing of Wastewater Solids. *Renewable Energy*, 2021, vol. 177, pp. 475–481. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.125>

16. Maus A., Hertlein C., Saalwächter K. A Robust Proton NMR Method to Investigate Hard/Soft Ratios, Crystallinity, and Component Mobility in Polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, vol. 207, pp. 1150–1158. <https://doi.org/10.1002/macp.200600169>

17. Pieruccini M., Sturniolo S., Corti M., Rigamonti A. A Novel Analysis for the NMR Magic Sandwich Echo in Polymers: Application to the α -Relaxation in Polybutadiene. *The European Physical Journal B*, 2015, vol. 88, art. 283. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2015-60417-6>
18. Ozkan A., Kinney K., Katz L., Berberoglu H. Reduction of Water and Energy Requirement of Algae Cultivation Using an Algae Biofilm Photobioreactor. *Bioresource Technology*, 2012, vol. 114, pp. 542–548. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.055>
19. Tremel A., Becherer D., Fendt S., Gaderer M., Spliethoff H. Performance of Entrained Flow and Fluidised Bed Biomass Gasifiers on Different Scales. *Energy Conversion and Management*, 2013, vol. 69, pp. 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.02.001>
20. Trubetskaya A., Souihi N., Umeki K. Categorization of Tars from Fast Pyrolysis of Pure Lignocellulosic Compounds at High Temperature. *Renewable Energy*, 2019, vol. 141, pp. 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.033>
21. Umeki K., Häggström G., Bach-Oller A., Kirtania K., Furusjö E. Reduction of Tar and Soot Formation from Entrained-Flow Gasification of Woody Biomass by Alkali Impregnation. *Energy and Fuels*, 2017, vol. 31, pp. 5104–5110. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03480>

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
Conflict of interest: The authors declare that there is no conflict of interest