

УДК 661.66

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ВЬЕТНАМА

¹Коробочкин В.В., ¹Нгуен Мань Хиеу, ²Нгуен Вань Ту, ¹Усольцева Н.В.

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: kqhak@tpu.ru;

²Ханойский университет науки и технологий, Вьетнам, Ханой, e-mail: tu.nguyenvan@hust.edu.vn

Настоящая статья посвящена исследованию влияния состава и содержания карбонатных добавок, температуры, времени выдержки на процесс химической активации в производстве активированного угля из рисовой шелухи Вьетнама. Установлено, что для достижения высоких значений площади удельной поверхности активированного угля процесс активации следует проводить при температуре 850 °С с карбонатом натрия и при 900 °С с карбонатом калия, что соответствует температурам начала разложения соответствующих солей. Оптимальное время активации составляли 1 час для процесса с добавкой Na₂CO₃, и 2 часа для процесса с добавкой K₂CO₃. Активация карбонатом калия приводит к образованию активированного угля с площадью удельной поверхности равной 1329 м²/г при 900 °С. Активация карбонатом натрия с содержанием в смеси с карбонизатом, равном 13% мас., при температуре 850 °С в течение 1 часа позволяет достичь значения площади удельной поверхности 990 м²/г.

Ключевые слова: карбонизат, рисовая шелуха, химическая активация

STUDY OF CHEMICAL ACTIVATION OF PRODUCT AFTER THERMAL TREATMENT OF RICE HUSK IN VIETNAM

¹Korobochkin V.V., ¹Nguyen Manh Hieu, ²Nguyen Van Tu, ¹Usoltseva N.V.

¹Federal Autonomous Educational Institution of Higher Education National Research
Tomsk Polytechnic University, e-mail: kqhak@tpu.ru;

²Hanoi University of Science and Technology, Viet Nam, Ha Noi, e-mail: tu.nguyenvan@hust.edu.vn

This paper is devoted to the study of the influence of the composition and content of carbonate additives, temperature, exposure time on the chemical activation process in the production of activated carbon from rice husk in Vietnam. It was found that to obtain activated carbon with high values of specific surface area, activation process should be performed at a temperature of 850 °C with sodium carbonate, and at 900 °C with potassium carbonate, which correspond to the decomposition temperatures of the salts. The optimum activation time is 1 hour when using Na₂CO₃, and 2 hours when using K₂CO₃ as an activation agent. Activation with potassium carbonate results in the formation of activated carbon with a specific surface area of 1329 m²/g at 900 °C. Activation with 13% sodium carbonate at 850 °C for 1 hour allows to obtain activated carbon with the value specific surface area of 990 m²/g.

Keywords: carbonization, rice hulls, chemical activation

В 2015 году производство риса в Социалистической республике Вьетнам составило 45 миллионов тонн [4]. При переработке риса образуется огромное количество шелухи, которую необходимо утилизировать. Рисовая шелуха состоит из большого количества углерода в составе природных полимеров – целлюлозы и лигнина. Эти полимеры, кроме углерода, содержат в достаточном количестве водород и кислород, которые при разложении органических соединений способствуют получению активированного угля с развитой пористой структурой [5]. В основе эффективной переработки рисовой шелухи в товарные продукты (активированный уголь и диоксид кремния) лежат следующие этапы: промывка, сушка, термическая обработка исходного сырья, конденсация парогазовой смеси, получение твердого остатка с последующим отделением диоксида кремния и активацией обескремненного продукта.

Процессы термической обработки рисовой шелухи и отделения диоксида кремния были подробно исследованы в работах [3, 7]. Целью данной работы является определение оптимальных условий активации материала после карбонизации и отделения диоксида кремния с использованием карбонатов калия и натрия в качестве активаторов.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования является уголь, полученный после карбонизации рисовой шелухи с последующим отделением диоксида кремния.

Уголь подвергается сушке при температуре 80–100 °С в течение 24 часов. Карбонат калия и натрия измельчают до размера частиц 0,05–0,1 мм, затем смешивают с углем при заданных соотношениях. Полученная смесь подвергается активации, которая проводится в защищенной среде азота при различных температурах и временах. После активации образцы выгружают и охлаждают при комнатной температуре.

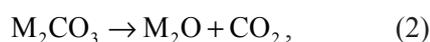
Массы образцов до и после активации измеряют с помощью аналитических весов Ohaus PA214,

210 с точностью до 0,0001 г. Микрофотографии материалов получены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL USA JCM-6000. Площадь удельной поверхности была рассчитана по величине адсорбции йода согласно методике, изложенной в работе [2].

Обозначение маркировки образцов: K(Na)3 – содержание добавки карбоната калия (натрия), % мас.; 850 (900) – температура активации, °C; 1 (2, 3) – время выдержки в процессе активации, час.

Результаты исследования и их обсуждение

Процесс активации описывается следующими уравнениями [8]:



В ходе экспериментов исследовано влияние на значение площади удельной поверхности полученного активированного угля таких параметров, как состав и содержание добавки, температура, время активации.

Влияние состава и содержания активаторов в смеси

Для исследования влияния действия активаторов на значение площади удельной поверхности ($S_{уд}$) были проведены эксперименты по активации при температуре 850 °C в течение 1 часа с различным содержанием карбонатов натрия и калия в смеси (3, 6, 8, 10, 13, 18 % мас.). Полученные зависимости представлены на рис. 1 (кривая 1 и 2). При этом подразумевается, что парциальные

давления газов, выделяющихся в результате термической деструкции органической части карбонизата при фиксированной температуре, не изменяются.

Из рис. 1 видно, что с ростом содержания Na_2CO_3 в смеси значение $S_{уд}$ увеличивается и достигает максимального значения при содержании 13 % мас., а затем уменьшается. Вместе с тем при активации с K_2CO_3 значение площади удельной поверхности увеличивается во всем исследуемом интервале концентраций добавки. Эти результаты объясняются тем, что с увеличением содержания добавки реагентов процесс активации протекает более интенсивно за счет возрастающего содержания CO_2 в газах при разложении карбонатов. Однако, если количество исходных реагентов превышает оптимальное значение, реакции активации имеют тенденцию протекать на поверхности углеродной матрицы, что невыгодно для формирования развитой пористой структуры. Так при 850 °C карбонат натрия начинает интенсивно разлагаться с образованием диоксида углерода, который восстанавливается углеродом по реакции (3) и существенно разрыхляет структуру материала. При этой же температуре K_2CO_3 разлагается незначительно: парциальное давление CO_2 существенно меньше, чем при диссоциации карбоната натрия, и активация не дает кардинального увеличения $S_{уд}$. Тенденция роста площади удельной поверхности при данной временной выдержке коррелирует с увеличением содержания добавки в смеси, то есть с количеством выделяющегося диоксида углерода.

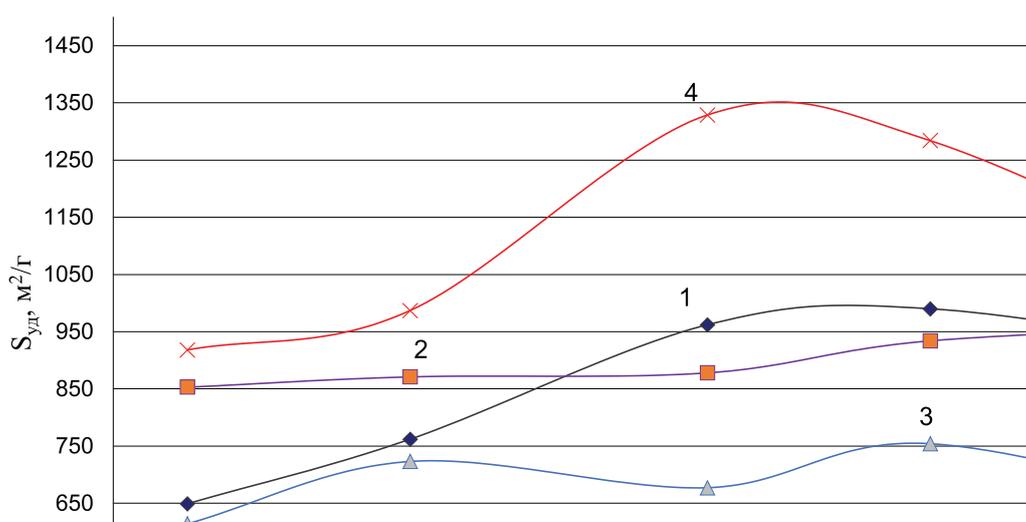


Рис. 1. Зависимость площади удельной поверхности от содержания карбонатов калия и натрия в смеси: 1 – Na.850.1; 2 – K.850.1; 3 – Na.900.2; 4 – K.900.2

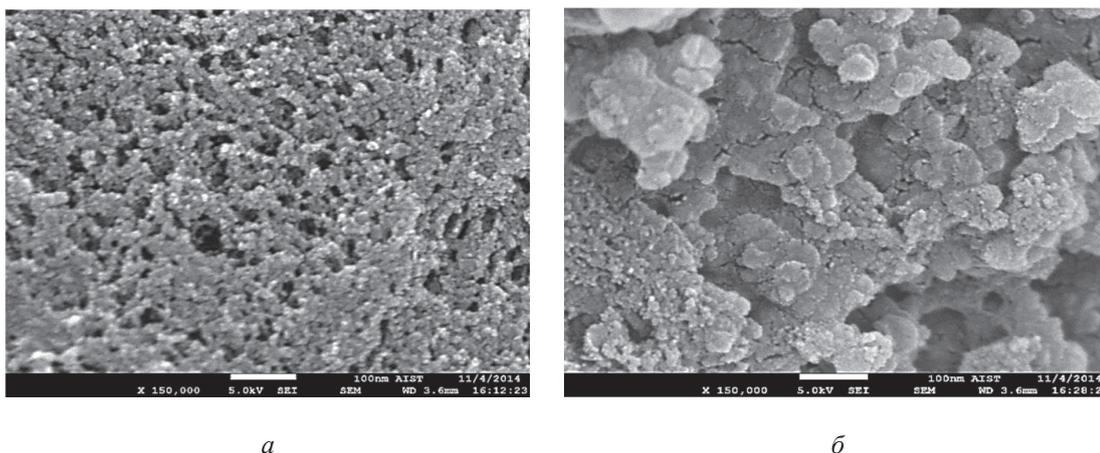


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов активированного угля: K10.900.2 (а) и Na.900.2 (б)

Результаты по активации с различным содержанием реагентов при температуре 900 °С в течение 2 часов также представлены на рис. 1 (кривая 3 и 4). Видно, что с увеличением содержания карбоната калия площадь удельной поверхности угля увеличивается и достигает максимального значения при содержании добавки 10% мас. Поскольку при 900 °С парциальное давление диоксида углерода при разложении K_2CO_3 составляет 1,8 мм рт. ст. [4], это создает благоприятные условия для протекания реакций (2) и (3) в массиве углеродной матрицы и приводит к увеличению количества микропор, а следовательно, значения площади удельной поверхности материала.

В случае активации процесса с добавкой Na_2CO_3 при температуре 900 °С парциальное давление CO_2 составляет 10 мм рт. ст. Большое значение парциального давления диоксида углерода в сочетании с длительным временем активации (2 часа), обуславливает образование агрегированной углеродной структуры с преобладанием мезопор, вследствие чего значение площади удельной поверхности уменьшается.

Из изложенного следует, что в большинстве случаев активация материала с карбонатом калия дает результаты лучше, чем активация с карбонатом натрия. Эти результаты объясняются тем, что, во-первых, при одинаковых температурах разложение K_2CO_3 протекает с меньшим значением парциального давления диоксида углерода, чем Na_2CO_3 , что создает выгодные условия для протекания реакций активации в глубине структуры материала с формированием микропор; во-вторых, по результатам исследований, опубликованным в работе [6], значение площади удельной поверхности

полученного активированного угля растет с увеличением диаметра катиона активатора в ряду карбонатов: Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 . При температуре 900 °С активация карбонатом калия дает наилучший результат из всех карбонатов в связи с соответствием ионного диаметра калия с межплоскостным расстоянием графита. Ионы калия располагаются между слоями графита, создавая благоприятное пространство для процесса активации.

Полученные результаты подтверждают микрофотографиями образцов углей, представленными на рис. 2. Из рис. 2, а видно, что при активации с K_2CO_3 микропоры материала сформированы в глубине углеродной матрицы, в отличие от активации с карбонатом натрия, где формируется структура мезопор в пространстве между агрегатами (рис. 2, б).

Влияние температуры на эффективность активации

Для исследования влияния температуры на значения $S_{уд}$ были проведены опыты с фиксированным содержанием активаторов, равным 10% мас., и временем активации 1 и 2 часа в интервале 700–950 °С с шагом 50 °С. Результаты представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что зависимости удельной площади поверхности от температуры при активации карбонатами калия и натрия имеют экстремальные значения: для добавки Na_2CO_3 (кривые 1 и 3) эти максимумы приходятся на температуры 800 ($S_{уд} = 888 \text{ м}^2/\text{г}$) и 850 °С ($S_{уд} = 962 \text{ м}^2/\text{г}$), в случае применения добавки K_2CO_3 (кривые 2 и 4) максимум удельной площади поверхности приходится на температуру 900 °С ($S_{уд} = 1129$ и $1329 \text{ м}^2/\text{г}$), соответствующие наиболее ин-

тенсивному разложению соответствующих карбонатов. При увеличении температуры до 950°C значения $S_{\text{уд}}$ заметно уменьшаются.

Эти закономерности объясняются тем, что при температуре ниже 800°C парциальное давление диоксида углерода при разложении соли имеет низкое значение, и активация протекает в основном за счет взаимодействия карбонатов с углеродом по реакции (1).

При температуре активации 950°C значение $S_{\text{уд}}$ материалов уменьшается во всех случаях, так как при этой температуре парциальное давление диоксида углерода имеет высокое значение: для K_2CO_3 18–20 мм

рт. ст. и для Na_2CO_3 8–10 мм рт. ст. [4]. При этой температуре активация протекает преимущественно на поверхности углеродной матрицы по реакциям (2) и (3), что приводит к частичному исчезновению микропор, образованию мезо- и макропор за счет усиливающихся процессов спекания материала. Значение площади удельной поверхности составляет $687\text{ м}^2/\text{г}$ и $615\text{ м}^2/\text{г}$ для образцов Na10.950.1 и Na10.950.2 соответственно. Для образцов K10.900.1 и K10.950.1 значение $S_{\text{уд}}$ составляет $1129\text{ м}^2/\text{г}$ и $976\text{ м}^2/\text{г}$. При активации материала в течение 2 часов эти показатели достигли $1329\text{ м}^2/\text{г}$ и $987\text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

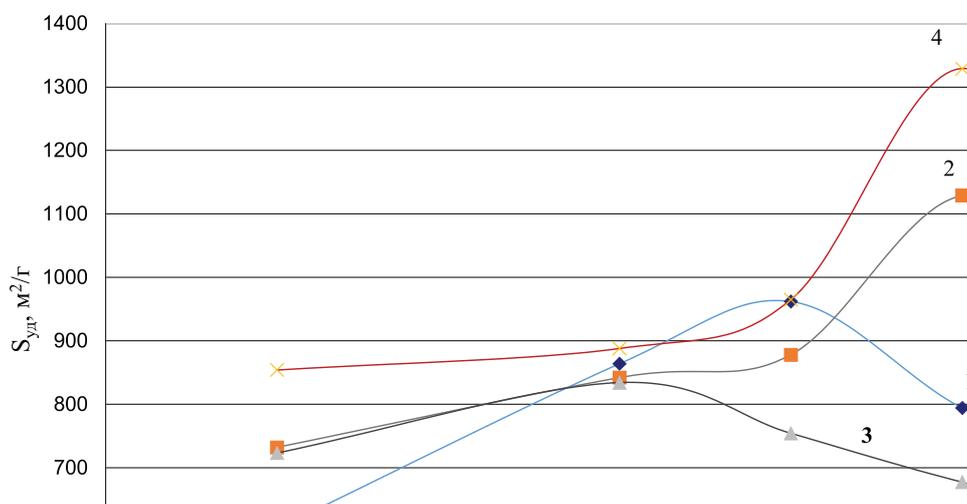


Рис. 3. Зависимость площади удельной поверхности от температуры активации: 1 – Na10.1; 2 – K10.1; 3 – Na10.2; 4 – K10.2

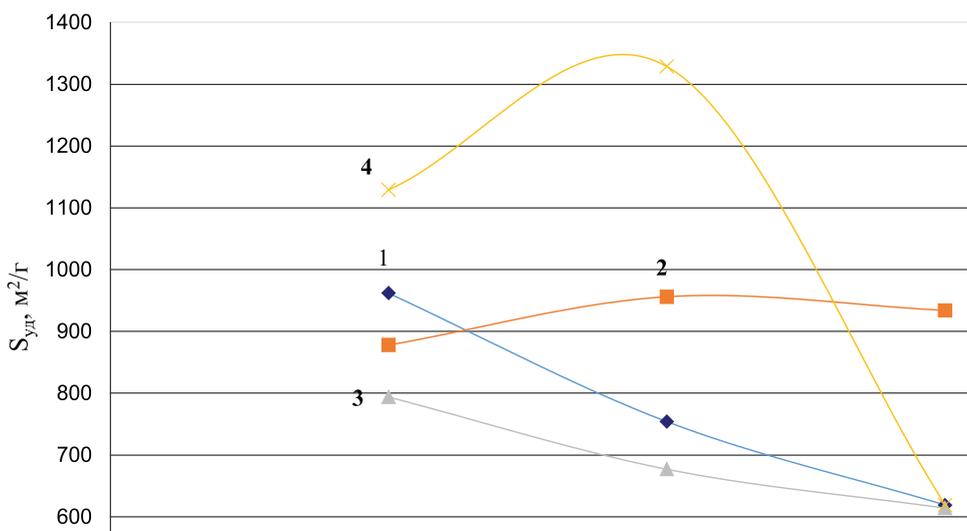


Рис. 4. Зависимость площади удельной поверхности от времени активации: 1 – Na10.850; 2 – K10.850; 3 – Na.10.900; 4 – K10.900

Влияние времени активации на значение удельной поверхности

Для исследования влияния времени активации на значение $S_{уд}$ были проведены эксперименты при различном времени выдержки (1, 2 и 3 часа) с фиксированным содержанием активаторов, равным 10% мас., и температурой активации 850 и 900 °С. Результаты представлены на рис. 4.

Из рисунка видно, что оптимальное время процесса составляет 1 час при активации карбонатом натрия и 2 часа при активации карбонатом калия. Поскольку при этих температурах Na_2CO_3 значительно разлагается, увеличение времени активации больше 1 часа приводит к уменьшению значения $S_{уд}$ за счет удаления углерода с разрушением уже сформированной системы пор.

Активация материала K_2CO_3 при температуре 850 °С характеризуется протеканием процесса с небольшим парциальным давлением диоксида углерода при разложении, поэтому при увеличении времени активации до 3 часов, значение $S_{уд}$ незначительно уменьшилось, с 956 м²/г до 934 м²/г.

Вместе с тем увеличение времени активации до 3 часов при температуре 900 °С приводит к значительному уменьшению значения площади удельной поверхности, с 1329 м²/г до 619 м²/г.

Выводы

Активированный уголь с высокими значениями площади удельной поверхности из рисовой шелухи Вьетнама можно получить путем активации продуктов ее карбонизации и отделения диоксида кремния. Ключевыми параметрами процесса активации являются: состав и содержание активаторов, температура процесса и время выдержки.

Установлено, что для достижения высоких значений площади удельной поверхности активированного угля процесс акти-

вации следует проводить при температуре 850 °С с карбонатом натрия и при 900 °С с карбонатом калия, что соответствует температурам начала разложения соответствующих солей. Оптимальное время активации составляло 1 час для процесса с добавкой Na_2CO_3 , и 2 часа для процесса с добавкой K_2CO_3 . Оптимальное количество активаторов составляли 13% и 10% для Na_2CO_3 , K_2CO_3 . Активация с карбонатом калия (содержание добавки 13% мас.) протекает эффективнее, чем процесс с добавкой карбоната натрия с содержанием 10% мас.

Наибольшее значение площади удельной поверхности достигается при активации материала карбонатом калия с содержанием 10% мас. при 900 °С в течение 2 часа и составляет 1329 м²/г. Активация с карбонатом натрия с содержанием 13% мас. при температуре 850 °С в течение 1 час позволяет достичь значения удельной площади поверхности 990 м²/г.

Список литературы

1. Глинка Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – М: Интеграл-пресс, 2003. – 728 с.
2. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – Москва: Изд-во стандартов, 2003. – 7 с.
3. Данг Нян Тхонг, Нгуен Мань Хиеу, Коробочкин В.В. Анализ процесса сжигания сырья в производстве активированного угля // Научно-технический и производственный журнал «Наноинженерия». – 2014. – № 11. – С. 36–38.
4. Служба государственной статистики Вьетнама [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://gso.gov.vn/default.aspx?tabid=717>.
5. Фенелонов В.Б. Пористый углерод / В.Б. Фенелонов. – Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. – 518 с.
6. Addoun, Joseph Dentzer, P. Ehrburger. Porosity of carbons obtained by chemical activation: Effect of the nature of the alkaline carbonates // Carbon. – 2002. – № 40. – P. 1140–1143.
7. Hieu N.M., Korobochkin V.V., Tu N.V. A Study of Silica Separation in the Production of Activated Carbon from Rice Husk in Viet Nam // Procedia Chemistry. – 2015. – № 15. – P. 308–312.
8. McKee D.W. Mechanisms of the alkali metal catalyzed gasification of carbon // Fuel. – 1983. – № 62. – P. 170–175.