

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКТИВАТОРОВ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ И $\text{K}_2\text{CO}_3$ И ЕГО ХАРАКТЕРИСТИКИ

Нгуен Мань Хиеу<sup>1</sup>, Данг Нян Тхонг<sup>1</sup>, Нгуен Ван Тхань<sup>2</sup>, Чинь Ван Чунг<sup>2</sup>

Научные руководители профессор В.В. Коробочкин<sup>1</sup>, Нгуен Ван Ту<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

<sup>2</sup> *Ханойский университет науки и технологий, г. Ханой, Вьетнам*

Активированный (активный) уголь — пористый материал, который содержит огромное количество пор и поэтому имеет очень большую удельную поверхность на единицу массы, вследствие чего обладает высокой сорбционной способностью. 1 грамм активированного угля в зависимости от технологии изготовления имеет поверхность от 500 до 1500 м<sup>2</sup>/г [2]. Активный уголь широко применяют в медицине и промышленности для очистки, разделения и извлечения различных веществ. [1, 2].

Сырьем для получения активированного угля в данном исследовании является рисовая шелуха, являющаяся отходом производства риса во Вьетнаме. Шелуха считается отходами сельского хозяйства, однако из-за высокого содержания  $\text{SiO}_2$  в настоящее время не существует эффективных путей ее переработки. Предыдущие исследования показали, что из рисовой шелухи можно успешно выделить до 96 %  $\text{SiO}_2$  [4]. Полученный уголь после отделения  $\text{SiO}_2$  имеет удельную поверхность около 500 м<sup>2</sup>/г и может быть использован в качестве сырья для последующих этапов получения активированного угля.

В настоящее время все методы получения активированного угля можно разделить на два направления: активации с помощью физических методов (с использованием  $\text{CO}_2$  или водяного пара) и активации с помощью химических методов (с использованием  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) [1]. Физические методы являются дешевыми и простыми в реализации, но характеризуются большими массовыми потерями и низкой удельной поверхностью материалов. Химический метод имеет то преимущество, что в результате обработки получают материалы с высокой удельной поверхностью. Однако, использование  $\text{KOH}$  небезопасно для человека и данный реагент оказывает негативное воздействие на окружающую среду. В качестве активаторов в этом исследовании были выбраны карбонаты натрия и калия, которые безопасны и экономичны в использовании.

На рис. 1 представлен механизм получения активированного угля из золы рисовой шелухи методом «сверху вниз» [5]. Уголь после отделения  $\text{SiO}_2$  имеет поры микрометрового размера. В результате физического или химического воздействия в структуре угля образуются наноразмерные поры, что увеличивает удельную поверхность угля.



Рис. 1. Процесс образования наноструктурированного угля

При достижении температуры диссоциации (для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 852 °С, для  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – 894 °С [3]), реакция окисления углерода играет ключевую роль в процессе создания пор. При температуре диссоциации соли парциальное давление  $\text{CO}_2$ , полученного от реакции разложения карбонатов  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  составляет соответственно 1,8 и 8 мм рт. ст. При этом  $\text{CO}_2$  будет участвовать в реакции окисления углерода при тенденции проникания в глубь зерна матрицы угля для образования углеродных наноструктур с большой пористостью и высокой удельной поверхностью.

Таким образом, целью данного исследования является оптимизация значений парциального давления  $\text{CO}_2$  путем выбора солей и соотношения их с углем, регулирования температуры активации, вследствие чего можно контролировать реакцию окисления углерода. В результате этого  $\text{CO}_2$  не только окисляет углерод на поверхности, но и в глубине структуры угольной частицы, что позволяет уменьшить количество потерь и создать наноструктурированный уголь.

Экспериментальная методика исследования. Уголь и угольные продукты после отделения  $\text{SiO}_2$  (далее «сырой уголь») подвергают сушке при температуре 120 °С в течение 24 часов. Соли  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  квалификации «чда» дробят до размера 0,05 – 0,1 мм. Для каждого образца смешивают 40 г «сырого угля» с солью в смесительном оборудовании с определенным необходимым отношением соль/уголь. Смесь угля и соли готовят в котле активации в инертной атмосфере азота. После достижения установленной температуры, котел поддерживают в стационарном режиме (давление 0,1 атм.).

Результаты и обсуждение. Результаты анализа содержания углерода, массовой производительности ( $N_{th}$ ) угля и удельной поверхности (по БЭТ) приведены в таблице.

Таблица 1

Результаты анализа образцов после активации в различных условиях

№ образца	Результаты анализа			№ образца	Результаты анализа		
	С, % мас.	H <sub>th</sub> , %	S <sub>уд(БЭТ)</sub> , м <sup>2</sup> / г		С, % мас.	H <sub>th</sub> , %	S <sub>уд(БЭТ)</sub> , м <sup>2</sup> / г
K3.900.2	88,2	85	918	Na3.900.2	89,4	80	614
K6.900.2	87,6	82	987	Na6.900.2	84,7	79	723
K10.900.2	84,6	81	1329	Na10.900.2	84,2	76	677
K13.900.2	86,1	79	1284	Na13.900.2	83,3	74	754
K18.900.2	76,4	76	994	Na18.900.2	82,4	69	615
K10.900.1	84,1	83	1129	Na10.900.1	82,6	84	794
K10.900.3	87,2	70	919	Na10.900.3	86,1	65	614
K10.700.2	86,5	84	854	Na10.700.2	89,3	92	723
K10.800.2	84,4	85	888	Na10.800.2	83,5	84	834
K10.850.2	85,7	85	956	Na10.850.2	74,2	84	754
K10.950.2	89,6	76	987	Na10.950.2	90,5	61	615

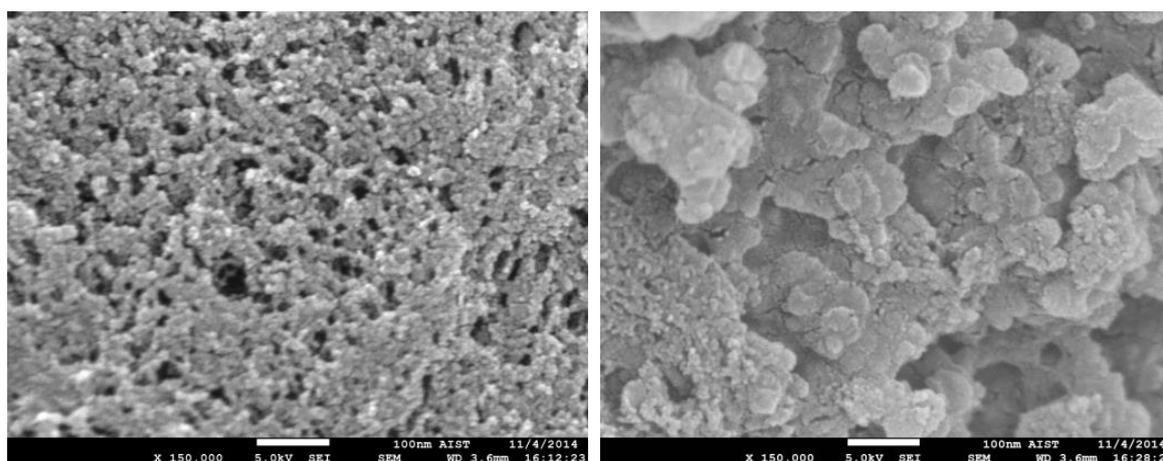
Анализ влияния параметров эксперимента на удельную поверхность продуктов показывает, что:

а) соотношение соль/уголь непосредственно влияет на реакционную способность активации. Если это отношение увеличивается, то усиливается реакция окисления углерода и интенсифицируется процесс образования пористого зерна, что приводит к увеличению удельной поверхности. Если число молей активных веществ превышает оптимальное значение, то реакция не проникает глубоко в пористую структуру угольных частиц, а удаляются только атомы углерода с поверхности, что приводит к увеличению потери угля (низкий коэффициент извлечения) и снижению удельной поверхности;

б) влияние температуры активации. При увеличении температуры от 700 °С до 900 °С с использованием в качестве активатора K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> значение удельной поверхности увеличивается, при температуре выше 950 °С удельная поверхность заметно снижается. При использовании Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, максимальное значение удельной поверхности достигается при температуре 800 °С, т.е. близкой к температуре диссоциации соли. Этот результат объясняется тем, что при температуре активации около температуры диссоциации солей, газ создает парциальное давление, пригодное для процесса формирования пор в глубину угольных частиц.

в) влияние вида солей. В одинаковых режимах активации (соотношение соль/уголь, температуры и времени активации), образцы с K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> показывают удельную поверхность выше, чем с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Причина может быть связана с тем, что парциальное давление CO<sub>2</sub> при активации солью K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> меньше чем у Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Таким образом CO<sub>2</sub>, образующийся при разложении K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, находится глубоко в структуре угольных частиц способствует образованию наноструктурного углерода и увеличивает значение удельной поверхности;

г) оптимальное время активации солью Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> составляет 1 ч и солью K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 2 ч.



а) K10.900.2

б) Na10.900.2

Рис. 2. Структуры образцов после активации K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (а) и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (б).

T = 900 °С, соотношении соль/уголь – 1:10, t = 2 ч.

Таким образом, активированный уголь, полученный при использовании Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, обладает большой удельной поверхностью (990 м<sup>2</sup> / г, образец Na13.850.1), имеет поры с микрометровым размером (~ 0,1 мкм);

они распределены неравномерно и локализуются у поверхности угольных частиц. Обработка образцов солью  $K_2CO_3$  при температуре 900 °С обеспечивает высокую эффективность. Материал обладает самой большой удельной поверхностью 1329  $m^2/g$  (образец K10.900.2); основной объем пор приходится на мезопоры (от 10 до 40 нм) и микропоры (~ 2 нм).

Обработка образцов при высокой температуре (950 °С) и в длительном времени (3 часа) приводят к снижению удельной поверхности и выхода продукта. Активация солью  $K_2CO_3$  показывает более высокую эффективность по сравнению с активацией  $Na_2CO_3$ .

#### Литература

1. Hary Marsh and Francisco Rodriguez-Reinoso. Activated Carbon. – United Kingdom: Elsevier Ltd., 2006. – 554 p.
2. Nguyễn Đức Văn, Hóa học vô cơ (tập 2), Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội, 2011.
3. Bansal R.C., Goyal M. Activated Carbon Adsorption. – USA: CRC Press, 2005. – 470 p.
4. Taik Nam Kim, Nguyễn Văn Tư và Nguyễn Ngọc Minh, Nghiên cứu chế tạo than hoạt tính từ vỏ trấu Việt Nam, Tạp chí KH&CN Kim loại, 38, 2011.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.

### ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ МЕДИ И КАДМИЯ

А.С. Долинина, А.М. Устюгов

Научный руководитель профессор В.В. Коробочкин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Технологии электронных продуктов нового поколения, используемых в качестве прозрачных материалов, основываются на применении активных оксидных полупроводников и многокомпонентных диэлектриков. Особая роль при этом принадлежит полупроводникам n- и p-типа. Актуальной задачей является взаимное допирование в широком интервале соотношений наноструктурных материалов, имеющих различный тип проводимости с целью создания композитов заданного состава и изделий на их основе, обладающих уникальными свойствами. При этом важные эксплуатационные характеристики зависят от параметров пористой структуры материала. Особенно это касается материалов, используемых для целей катализа и сорбции. Значение удельной поверхности определяет процессы катализа в области лимитирующей стадии химической реакции, в то время, как суммарный объем пор характеризует сорбционную емкость продуктов. Диаметр пор вещества влияет на возможность диффузии газов и паров в поровом пространстве. Наиболее предпочтительными для указанных областей применения являются поры с размером 2–50 нм, т.е. находящиеся в диапазоне мезапор.

Целью настоящей работы является исследование пористой структуры оксидных материалов, полученных совместным электрохимическим окислением на переменном токе меди и кадмия.

Образцы для исследований были получены в неравновесных условиях синтеза: электролиз переменным током промышленной частоты при варьировании плотности тока ( $i$ ) в интервале 1–3  $A/cm^2$ . В качестве электролита использовался раствор хлорида натрия с концентрациями 3, 15 и 25 % мас. Температура процесса электролиза 100 °С. Сушка образцов проводилась при температуре 110 °С в течение 4 часов.

Адсорбционные измерения проводились с помощью прибора NOVA. В качестве адсорбата использовался азот. Перед измерениями навески образцов (0,12–0,20 г) тренировались в среде газообразного азота в течение 17 ч при температуре 150 °С. Расчет удельной поверхности проводился с помощью метода БЭТ (по изотерме адсорбции) по результатам измерений в интервале равновесных относительных давлений паров азота  $P/P_0 = 0,05–0,33$ . Посадочная площадка молекулы азота в заполненном монослое принимается равной 0,162  $nm^2$ . Погрешность измерения величины удельной поверхности составляет  $\pm 2,8$  отн. %. Суммарный объем пор определялся по величине адсорбции при  $P/P_0 = 0,999$ . Характеристики пористой структуры материалов, полученных при различных условиях синтеза, приведены в таблице.

Таблица

*Характеристики пористой структуры продуктов электрохимического окисления меди и кадмия в растворе хлорида натрия*

$C_{NaCl}$ , % мас.	$i$ , $A/cm^2$	$S_{уд}$ , $m^2/g$	$V_{\Sigma}$ , $cm^3/g$	$d$ , нм
3,0	1,0	8,2	0,0289	14,7
	2,0	2,2	0,0064	11,7
	3,0	19,4	0,0778	16,0
15,0	1,0	2,7	0,0780	15,7
	2,0	11,5	0,0716	24,9
	3,0	2,4	0,0588	9,8
25,0	1,0	3,93	0,1298	13,2
	2,0	4,27	0,1417	13,3
	3,0	2,14	0,0113	21,1