

4. Barefoot R. R., Van Loon J. C. Recent advances, in the determination of platinum group elements and gold // Talanta. – 1999. – V. 49. – № 1. – P. 1 – 14.
5. Ivanova E.H., Gentscheva G.D. Determination of platinum metals in environmental and biological samples // Bulg. Chem. Commun. – 2000. – V. 32. – № 2. – P. 191 – 201.
6. Устинова Э.М., Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Глызина Т.С. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержащих платину // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – № 317. – Вып. 3. – С. 107 – 112.
7. Устинова Э.М., Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Глызина Т.С. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержащих платину и золото // Журнал структурной химии. – 2010. – Т. 51. – 203 – 208.

УТИЛИЗАЦИЯ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ВЬЕТНАМА С ПОЛУЧЕНИЕМ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Нгуен Мань Хиуе¹

Научные руководители профессор В.В. Коробочкин¹, профессор Нгуен Ван Ту²

¹Национальный исследовательский томский университет, г. Томск, Россия

² Ханойский университет науки и технологии, г. Ханой, Вьетнам

В настоящее время употребление активированного угля в качестве адсорбентов увеличивается быстрыми темпами из-за развития промышленности в развивающихся странах. Сырьевая база активированного угля довольно разнообразна – от растительных отходов до бурых и каменных углей. В качестве сырья используются в основном слабоспекающиеся каменные угли, торф. Полученные активированные угли из этих источников сырья имеют большую зольность и низкую прочность. Кроме этого, со времени запасы этих сырьевых ресурсов сокращаются. Поэтому поиск альтернативных источников сырья для производства активированного угля является актуальной проблемой.

В 2015 году производство риса во Вьетнаме составляло 45 миллионов тонн и продолжает увеличиваться в ближайшее время в связи с применением более совершенных технологий в процессах выращивания риса. При переработке риса образуется огромное количество шелухи, которая является трудно перерабатываемым отходом в связи с присутствием в ней значительного количества диоксида кремния. По данным [1] 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 способствуют получению активированного угля с развитой пористой структурой. Производству активированного угля из рисовой шелухи были посвящены многие работы [2, 3], в которых показано, что можно получить активированный уголь с большим значением удельной поверхности, но в этих работах не были показаны пути утилизации значительного количества аморфного диоксида кремния, который является дорогостоящим источником сырья в электронной технике. В данной работе предлагается новый путь утилизации рисовой шелухи с получением и активированного угля и аморфного диоксида кремния в одной технологической линии.

Процесс производства состоит из следующих основных этапов: карбонизация рисовой шелухи при оптимальной температуре для удаления влагосодержания, части летучих органических веществ и также для предварительного формирования пористой структуры; выщелачивание карбонизированной шелухи гидроксидом натрия с последующим осаждением и фильтрованием; активация обескремниевой рисовой шелухи; переработка продуктов фильтрации в диоксид кремния.

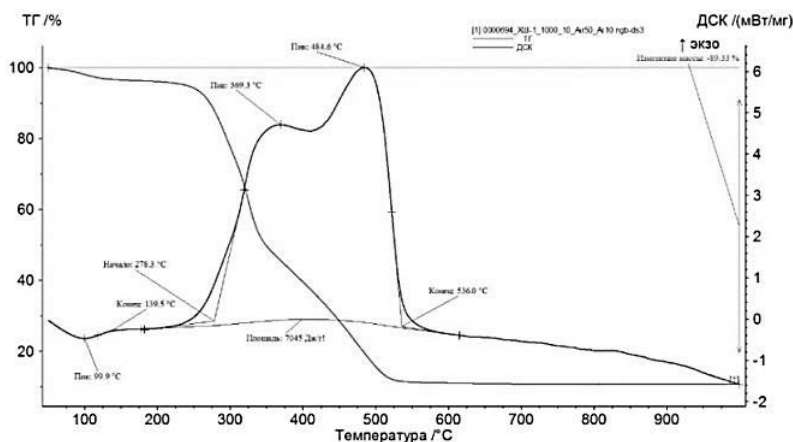


Рис. 1. Кривая ТГА рисовой шелухе в токе воздуха

В процессе карбонизации происходят реакции расщепления и синтеза с рекомбинацией, которые в итоге приводят к накоплению плоских образований из гексагонов – предшественников графенов. Температура карбонизации является ключевым параметром, который влияет на свойство полученного карбонизированного

угля. Для определения оптимальных условий карбонизации были проведены ТГА образцов рисовой шелухи. Как показано на рисунке 1 при температуре ниже 200 °С происходит разложение гемицеллюлозы совместно с удалением адсорбированной воды. В диапазоне 278–536 °С происходит разложение целлюлозы, лигнина и остальных органических соединений. Как показали результаты работы [4], при температуре карбонизации выше 850 °С поры полученного угля уменьшились, что не выгодно для формирования порового пространства в дальнейшем процессе активации. Поэтому карбонизацию рекомендуется проводить при температурах 500–550 °С.

Карбонизированная рисовая шелуха имеет значение площади удельной поверхности по БЭТ ~200 м²/г и состоит из 55% углерода и 45% золы, основным компонентом которой является диоксид кремния. Для создания благоприятных условий формирования пор при следующей стадий активации, а также для рекуперации диоксида кремния, карбонизированный уголь подвергается выщелачиванию гидроксидом натрия. При этом диоксид кремния реагирует с гидроксидом натрия по реакции 1 и превращается в форму силиката натрия, из которого путем нейтрализации минеральной кислотой получают диоксид кремния. Чтобы определить оптимальные условия процесса выщелачивания была проведена серия экспериментов по исследованию влияния на степень выщелачивания таких параметров как соотношение щелочь/уголь, концентрация щелочи и температура процесса. Результаты экспериментов приведены таблице 1.



Таблица 1

Результаты по выщелачиванию карбонизированной рисовой шелухи

Т, °С	С, М	Соотношение щелочь/уголь	Содержание SiO ₂ до отделения, % мас.	Содержание SiO ₂ после отделения, % мас.	Степень отделения, %
100	3	0,3	45	40	11
133	3	0,3	45	15	67
100	6	0,3	45	38	16
133	6	0,3	45	22	51
100	3	0,6	45	36	20
133	3	0,6	45	18	60
100	6	0,6	45	23	48,9
133	6	0,6	45	2	95,6

Из таблицы 1 видно, что при температуре 133 °С, соотношение щелочь/уголь равно 0,6, концентрация щелочи 6М. Степень выщелачивания достигла максимального значения и составила 95,6%. Полученная смесь после выщелачивания подвергается осаждению с последующим фильтрованием и промывкой. Фильтрат обрабатывается минеральной кислотой для осаждения диоксида кремния. Обескремниевая карбонизированная шелуха содержит более 80% С и имеет значение удельной поверхности по БЭТ ~500 м²/г. После этого продукт направляется на стадию активации. В качестве активаторов были использованы углекислый газ и пары воды. Процесс активации описан реакциями (2) и (3). В ходе экспериментов были исследованы влияния таких параметров на значение удельной поверхности полученных углей как температура, расход газа (пара) и время активации. Результаты экспериментов приведены в таблице 2.



Таблица 2

Результаты активации угля, полученного из рисовой шелухи

Т, °С	Расход пара воды, л/мин	Время, ч	S _{БЭТ} , м ² /г	Т, °С	Расход CO ₂ , л/мин	Время, ч	S _{БЭТ} , м ² /г
700	0.08	1	1113	700	0.1	1	891
850	0.08	1	1345	850	0.1	1	1054
700	0.16	1	1089	700	0.5	1	924
850	0.16	1	1239	850	0.5	1	1097
700	0.08	5	1092	700	0.1	5	780
850	0.08	5	1198	850	0.1	5	1023
700	0.16	5	1198	700	0.5	5	816
850	0.16	5	1102	850	0.5	5	1064

Из таблицы видно, что при одинаковом времени активации и близких значениях расходов пара и газа, обработка при 850 °С дает активированный уголь с более высокими значениями удельной поверхности. Оптимальное время активации – 1 час. Активация с использованием паров воды дает результаты лучше, чем активация углекислым газом. Это может объясняться тем, что из-за особенностей геометрических структур, молекулы углекислого газа имеют тенденцию реагировать с углеродом на поверхности, в то время, как молекулы воды имеют тенденцию реагировать с углеродом в глубине матрицы.

Вывод: можно получить активированный уголь с высоким значением удельной поверхности из рисовой шелухи. Для этого карбонизированная при температуре 500–550 °С шелуха подвергается выщелачиванию гидроксидом натрия при 133 °С, концентрация щелочи – 6М, соотношение щелочь/зола – 0.6. Активация проводилась при температуре 850 °С в течение 1 ч. с расходом паров воды и углекислого газа 0.08 и 0.1 л/мин соответственно. Максимальное значение удельной поверхности полученного угля составляет 1345 м²/г.

Литература

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск.: ИК СО РАН, 1995. – 518 с.
2. Kalderis D., Bethanis S., Paraskeva P., Diamadopoulos, E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times // Bioresource Technology. – 2009. – Vol. 99. – Is. 15. – P. 6809 – 6816.
3. Huaxing Xu, Biao Gao. Nanoporous Activated Carbon Derived from Rice Husk for High Performance Supercapacitor // Journal of Nanomaterials. – 2014. – Vol. 2014. – Article ID 714010.
4. Данг Нян Тхонг, Нгуен Мань Хиеу, Коробочкин В.В. Анализ процесса сжигания сырья в производстве активированного угля // Наноинженерия. – 2014. – №11.

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВОЗДЕЙСТВИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИОННОЙ
ОБРАБОТКИ ТОРФА НА ВЫХОД ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ**

Л. Ю. Цвирко

Институт природопользования НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

Гидродинамическая кавитационная обработка торфа положительно влияет на выход гуминовых веществ (ГВ), что может быть использовано для обоснования новых технологий химической переработки торфа.

Данные по выходу ГВ из низинного и верхового торфа до и после кавитационной обработки представлены в таблице 1. Эти данные получены при фиксированной продолжительности экстракции гуминовых кислот (ГК), которая обосновывается наибольшим выходом ГВ и ГК из исходного торфа [6]. Для получения сравнительных данных такая же продолжительность экстракции ГК была и из торфа, подвергнутого кавитационной обработке.

Таблица 1

Динамика выхода ГВ, ГК и ФК древесно-тростникового, и магелланикум-торфа, подвергнутых кавитационной обработке в водной среде

Продолжительность кавитационной обработки, мин	ГВ,%	ГК,%	ФК,%	ГК/ФК
Древесно-тростниковый торф				
0 (исходный торф)	31,1	27,4	3,7	7,4
5	40,1	35,5	4,6	7,7
10	41,1	35,8	5,3	6,8
15	42,9	36,7	6,2	5,9
20	31,8	28,0	3,8	7,4
30	30,0	27,4	2,6	10,5
40	58,2	45,3	12,9	3,5
50	54,9	42,1	12,8	3,3
60	55,6	42,7	12,9	3,3
90	54,5	41,8	12,7	3,3
Магелланикум-торф				
0 (исходный торф)	23,9	18,2	5,7	3,2
5	27,1	20,4	6,7	3,0
10	26,7	20,0	6,7	3,0
15	29,2	21,2	8,0	2,7
20	31,2	21,5	9,7	2,2
30	22,7	17,6	5,1	3,5
40	42,0	35,4	6,6	5,4
50	44,7	37,1	7,6	4,9
60	48,5	39,1	9,4	4,2
70	47,7	38,2	9,5	4,0

При извлечении ГВ 2 % NaOH при 96–98 °С наблюдается увеличение выхода ГВ под воздействием кавитационной обработки. Полученные экспериментальные данные показывают, что в верховом торфе выход ГВ увеличивается в 2 раза (с 23,9 до 48,5 %), по сравнению с исходным торфом, в низинном – почти в 1,9 раза (с 31,1