

УДК 661.66

## ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ПИРОЛИЗОМ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ВЬЕТНАМА

**Коробочкин Валерий Васильевич<sup>1</sup>**,  
vkorobochkin@tpu.ru

**Нгуен Мань Хиену<sup>1</sup>**,  
kqhak@yandex.ru

**Усольцева Наталья Васильевна<sup>1</sup>**,  
usoltseva.nv@mail.ru

**Нгуен Вань Ту<sup>2</sup>**,  
tu.nguyenvan@hust.edu.vn

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

<sup>2</sup> Ханойский университет науки и технологий,  
Вьетнам, г. Ханой, ул. Дай Ко Вьет, 1.

Актуальность работы обусловлена необходимостью утилизации большого количества шелухи, образующейся в результате переработки риса.

**Цель работы:** определение элементного состава и пористой структуры твердых углеродных материалов, полученных при термической обработке шелухи риса, выращенного в дельте Красной реки (республика Вьетнам).

**Методы исследования:** метод термической дифференциально-сканирующей калориметрии с помощью синхронного термоанализатора STA 449F3 Jupiter, совмещенного с масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (Netzsch, Германия); электронная микроскопия (JEOL USA JCM-6000); элементный состав определяли с помощью количественного рентгеноспектрального анализа методом трех поправок (ZAF) и CHNS-O с помощью анализатора элементного состава Euro EA-3000; характеристики пористой структуры (удельная площадь поверхности –  $S_{уд}$ , суммарный объем пор –  $V_{\Sigma}$ , диаметр пор –  $d_{пор}$ ) определялись по изотерме тепловой десорбции азота с помощью прибора NOVA Station A в соответствии с методом БЭТ и по ГОСТ 6217–74.

**Результаты.** Обжиг исходного материала при температуре 600 °С приводит к существенному снижению содержания кислорода с 42, 82 до 26,17 % мас., увеличению содержания кремния с 7,00 до 25,00 % мас.; закономерно возрастает отношение C/N до 30. Изучен элементный состав и параметры пористой структуры рисовой шелухи, карбонизата, материала после отделения SiO<sub>2</sub> и активированного угля. Активация полученного материала при температуре 900 °С с использованием карбоната калия с содержанием 10 % мас. в смеси позволяет получить активированный уголь с площадью удельной поверхности 1329 м<sup>2</sup>/г, адсорбционным объемом 0,811 см<sup>3</sup>/г. Показано, что в результате проведенных операций вклад поверхности микропор в значения площади удельной поверхности увеличивается до 60 %. Рассчитанное отношение C/N достигает 84.

### Ключевые слова:

Пиролиз рисовой шелухи, элементный состав, активация карбонизата, пористая структура.

### Введение

Рис является одним из важнейших пищевых продуктов земледелия в мире. Вместе с тем результатом промышленной переработки риса являются большие объемы (до 20 % мас.) шелухи. В основных странах-производителях риса, таких как Китай, Индия, Вьетнам, рисовые отходы исчисляются миллионами тонн. Основное количество рисовой шелухи (РШ) сжигается, что наносит экологический вред окружающей среде, особенно в странах с высокой плотностью населения.

Социалистическая республика Вьетнам производит 45 млн т риса (по данным за 2015 г.) [1], что делает актуальными исследования в области переработки РШ. Препятствием на пути ее эффективной переработки является устойчивая структура РШ [2]. В настоящее время в ряде стран сформированы направления использования РШ, основными из которых являются: выработка тепловой и электрической энергии [3] производство диоксида кремния [4–8], активированного угля и сорбентов

[9–11], получение жидких химических продуктов [12, 13] либо комплексная переработка твердых остатков [14–17].

Таким образом, актуальным является совместное решение двух задач: экологической – утилизация РШ, и технологической – производство востребованных твердых продуктов. Предлагаемые технологии переработки РШ в основном базируются на процессах термической деструкции материала без доступа воздуха (пиролиз). Важная роль в получении востребованных продуктов с заданными эксплуатационными характеристиками принадлежит последовательности стадий переработки РШ, режимным параметрам протекающих процессов, составу полупродуктов, используемых в производстве.

Целью настоящей работы является определение элементного состава и пористой структуры твердых углеродных материалов, полученных при термической обработке шелухи риса, выращенного в дельте Красной реки (республика Вьетнам).

### Объект и методы исследований

Объектом исследования является шелуха риса, выращиваемого в дельте Красной реки Вьетнама. Исходное сырье – рисовая шелуха – подвергалась промывке водой с последующей сушкой при температуре 85–100 °С в течение 24 часов.

Термические исследования образцов проводились с помощью синхронного термоанализатора STA 449F3 Jupiter (Netzsch, Германия), совмещенного с масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (Netzsch, Германия), в токе воздуха и в среде аргона, моделирующей процесс пиролиза без доступа воздуха. Образцы массой 12,2±0,6 мг подвергались нагреванию от 40 до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин в динамической атмосфере воздуха (аргона) со скоростью потока 50 мл/мин.

Микрофотографии материалов были получены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL USA JCM-6000. Элементный состав определяли с помощью количественного рентгеноспектрального анализа методом трех поправок (ZAF) и CHNS-O с помощью анализатора элементного состава Euro EA-3000.

Характеристики пористой структуры (удельная площадь поверхности –  $S_{уд}$ , суммарный объем пор –  $V_{\Sigma}$ , диаметр пор –  $d_{пор}$ ) определяли с помощью прибора NOVA Station A. Площадь удельной поверхности в соответствии с методом БЭТ рассчитывалась по изотерме тепловой десорбции азота. Перед измерениями навеска образца (0,8–1,2 г) тренировалась в среде газообразного азота в течение 17 часов при температуре 150 °С. Площадь удельной поверхности образцов активированного угля, полученного на пилотной установке, была измерена по величине адсорбции йода согласно методике, изложенной в ГОСТ 6217–74 [18].

### Результаты и обсуждение

Элементный состав исходной рисовой шелухи и продуктов ее переработки представлен в табл. 1.

Термообработка рисовой шелухи приводит к образованию твердого остатка и пиролизных газов, представляющих собой смесь конденсирующихся паров и неконденсированных газов.

На рис. 1 приведены микрофотографии и спектры элементного состава высушенной измельченной рисовой шелухи, карбонизата, полученного при температуре обжига 600 °С, материала после отделения диоксида кремния.

Из приведенных микрофотографий видно, что структура РШ представляет собой в основном чешуйчатые частицы (рис. 1, а). После прогрева при температуре 600 °С частицы имеют форму агрега-

тов, состоящих из слоистых образований с развитой внутренней системой пор, их размер уменьшается (рис. 1, б). После удаления SiO<sub>2</sub> (рис. 1, в) структура материала разрыхляется с сохранением размеров агрегатов.

Спектры элементного состава регистрируют изменение содержания углерода и кремния в зависимости от стадий обработки РШ (табл. 1, рис. 1). Элементный анализ показывает, что содержание углерода закономерно возрастает до 71,45 % мас. Как видно из табл. 1, в полученном карбонизате присутствуют оксидообразующие металлы – компоненты золы, значительное содержание в которой составляет кремний (25 % мас.). Это хорошо иллюстрирует рис. 1, а, б, на котором представлены спектры кремния в исходной рисовой шелухе и карбонизате.

Проведенные операции по удалению Si из карбонизата путем выщелачивания и осаждения геля диоксида кремния [19, 20] приводят к тому, что содержание Si в карбонизате снижается с 25,00 до 1,23 % мас. Степень извлечения SiO<sub>2</sub> составляет 96,8 %, что можно считать удовлетворительным результатом, согласно данным, опубликованным в работах [21–23]. Как следствие, в ряду последовательности стадий после отделения SiO<sub>2</sub> в карбонизате увеличивается отношение C/H и достигает 30. Последнее означает [24], что формируется устойчивая углеродная матрица материала.

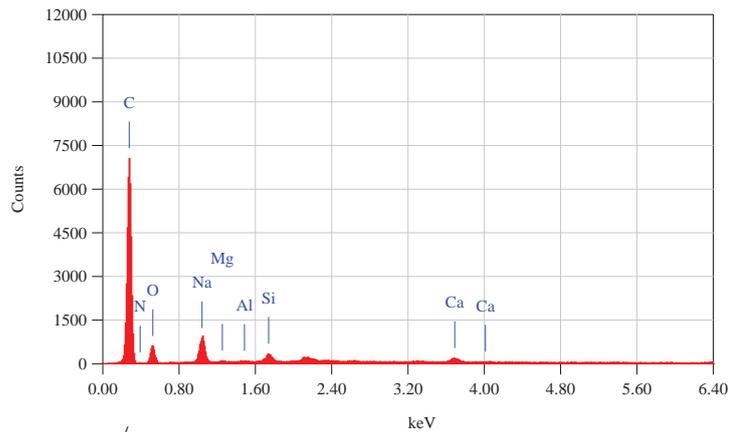
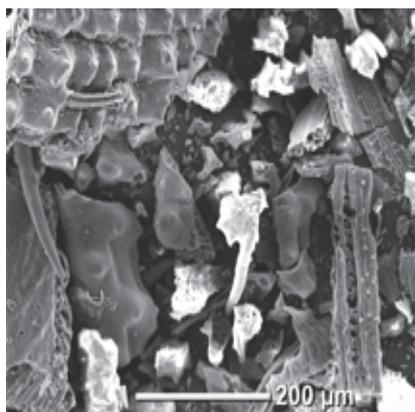
На начальном этапе исследований нами проведен дифференциально-термический анализ объекта исследований в среде воздуха с целью изучения процессов, протекающих при сжигании РШ, и в среде аргона, моделирующей процесс пиролиза без доступа воздуха [25].

Полученные данные (рис. 2, а) свидетельствуют о том, что при сжигании РШ в воздухе материал уменьшает массу при обработке до температуры 520 °С на 87,7 %. Основная убыль массы связана с разрушением структур целлюлозы и лигнина под действием термоокислительной деструкции в интервале температур 250–520 °С с выделением преимущественно воды, монооксида и диоксида углерода, что согласуется с результатами исследований, представленными в работе [22]. Небольшое уменьшение массы материала после 520 °С связано с выгоранием карбонизированного продукта с образованием CO и CO<sub>2</sub>. Вместе с тем содержание основных компонентов органической и минеральной части, а также убыль массы материала при прокаливании в различных объектах исследований существенно отличаются. Так, в работе [11] указывается на то, что содержание кремния в карбонизате

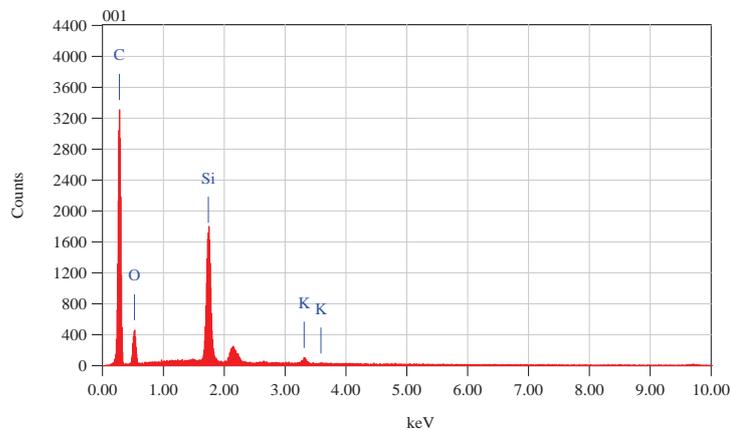
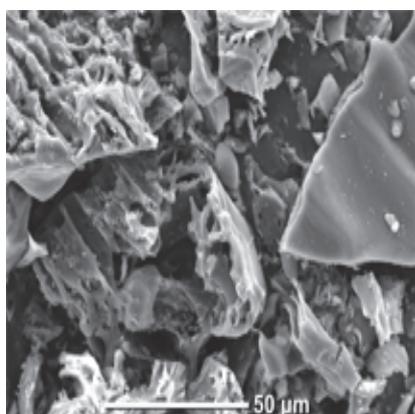
**Таблица 1.** Элементный состав рисовой шелухи, карбонизата и материала после отделения диоксида кремния (% мас.)

**Table 1.** Elemental composition of rice husk, carbonizate and material after silicon dioxide separation

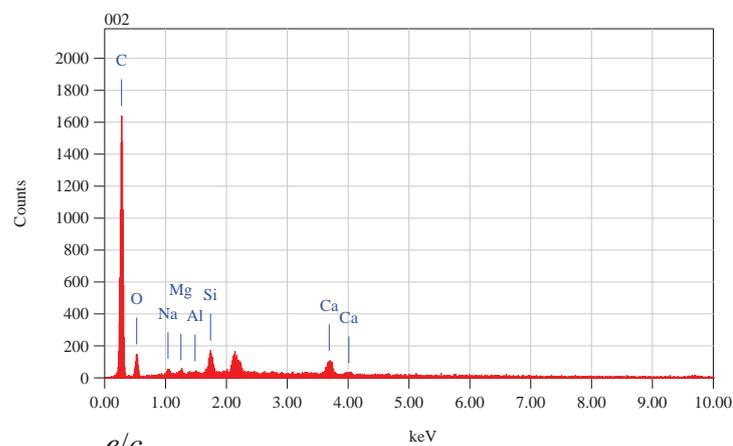
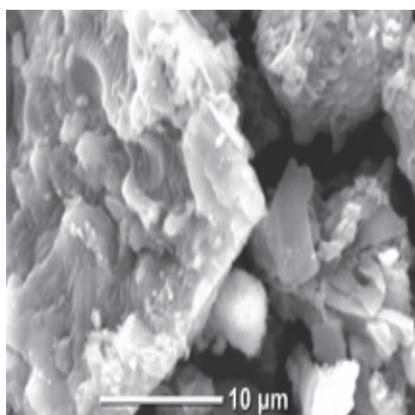
Образец/Sample	C	H	O	N	K	Si	Ca	Mg	Al	C/H
Рисовая шелуха/Rice husk	40,80	5,38	44,42	1,16	0,97	7,00	0,10	0,11	0,06	7,6
Продукт карбонизации/Carbonization product	44,10	1,36	26,17	0,73	1,68	25,00	0,49	0,38	0,09	32,4
Материал после отделения SiO <sub>2</sub> /Material after SiO <sub>2</sub> separation	71,45	2,51	21,16	0,82	1,74	1,23	0,56	0,41	0,12	29,7



a/a



b/b



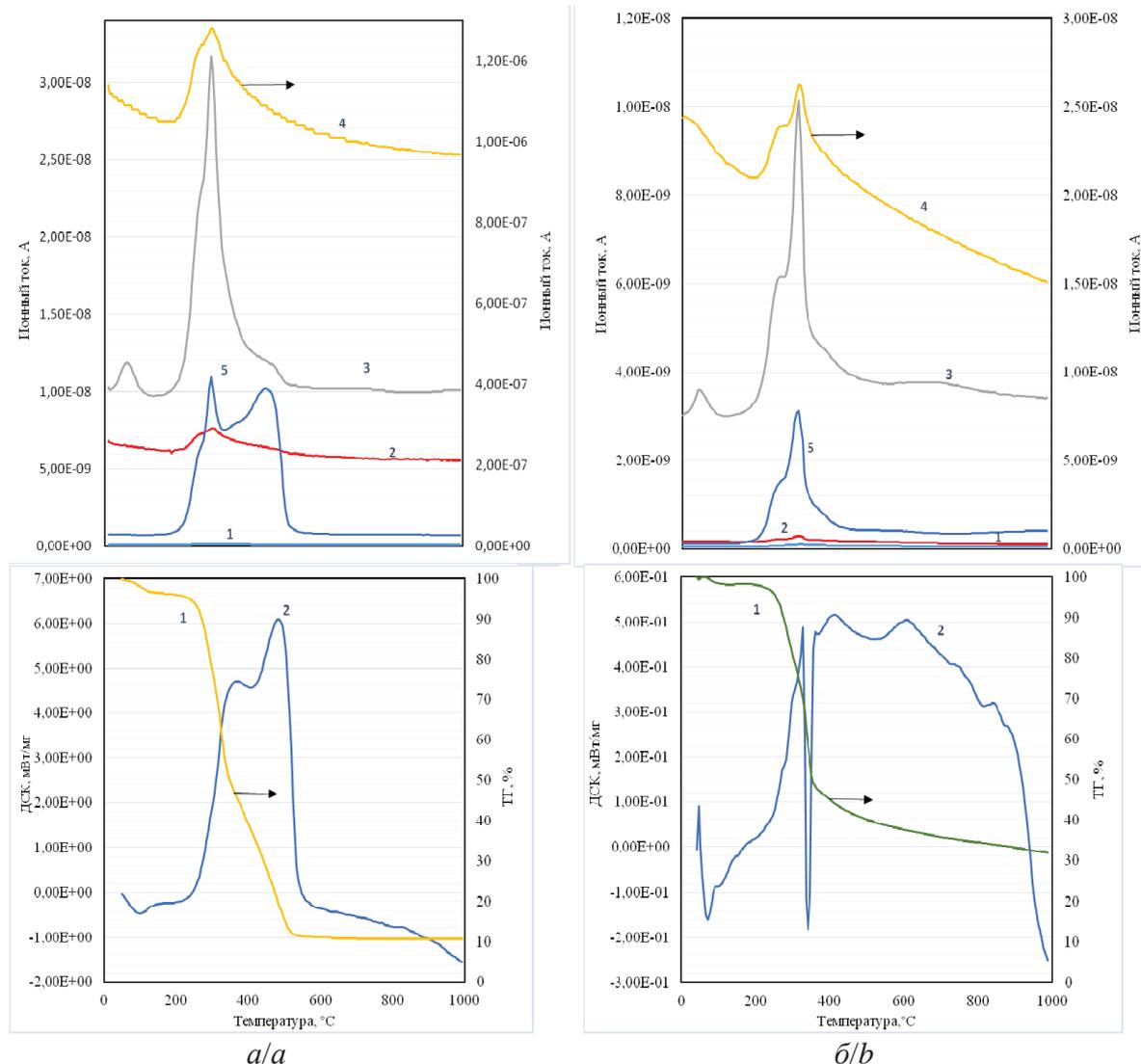
c/c

**Рис. 1.** Микрофотографии исходной рисовой шелухи (а), карбонизата (б), продукта после отделения диоксида кремния (в)  
**Fig. 1.** SEM images of original rice husk (a), carbonizata (b), product after silicon dioxide separation (c)

шелухи риса, выращенного в Кзыл-ординской области (Казахстан), составляет 65,0 % мас., а убыль массы при прокаливании до 600 °С составляет 45,8 %. Таким образом, превалирование минеральной составляющей РШ над органической в данном объекте исследований напрямую связано с изменением массы материала при прокаливании.

Кривая ДСК характеризуется двумя интенсивными экзотермическими эффектами с максима-

ми при 370 и 485 °С. В этом температурном интервале термоокислительному разложению подвергаются целлюлоза и лигнин. Лигнин разлагается при более высокой температуре за счет своего более ароматического строения, хотя четкой последовательности разложения нет, поскольку лигнин и целлюлоза связаны в древесных материалах химическими связями различной прочности [26, 27]. Выход твердого остатка – карбонизата – при такой



**Рис. 2.** Дифференциально-термический анализ и масс-спектры продуктов, полученных при термической обработке РШ в воздухе (а) и аргоне (б): 1)  $m/z=2$ ; 2)  $m/z=16$ ; 3)  $m/z=18$ ; 4)  $m/z=28$ ; 5)  $m/z=44$

**Fig. 2.** Differential thermal analysis and mass spectra of the products after thermal treatment of rice husk in air (a) and argon (b): 1)  $m/z=2$ ; 2)  $m/z=16$ ; 3)  $m/z=18$ ; 4)  $m/z=28$ ; 5)  $m/z=44$

обработке незначителен, и получать углеродные материалы путем сжигания большей части РШ экономически и технологически неэффективно.

Наиболее полно требованиям по получению активированного угля (АУ) удовлетворяет процесс пиролиза. В этом случае прогрев исходного материала до температуры 520 °С приводит к убыли массы на 60 % (рис. 2, б), что дает основание полагать: этот метод экономически возможен для получения АУ. Вместе с тем при прогреве в аргоне меняется состав отходящих газов: существенно уменьшается содержание СО по сравнению с сжиганием на воздухе, а также, в меньшей степени, содержание СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>O (рис. 2). Интенсивный эндотермический эффект с минимумом при 342 °С на кривой ДСК характеризует резкое выделение паров воды, СО и СО<sub>2</sub> при термодеструкции преимущественно

целлюлозы, а слабо выраженный минимум при 520 °С – завершение разложения лигнина.

Проведенный совмещенный с ДТА-ТГ спектрометрический анализ (Sta) позволил определить основные газовые компоненты, удаляющиеся при термообработке РШ. На рис. 2, а, б представлены масс-спектры основных газовых компонентов, выделяющихся при прогреве рисовой шелухи. Для изучения были выбраны значения  $m/z$  2, 16, 18, 28 и 44, которые соответствуют следующим газам: водород, метан, водяной пар, монооксид углерода и диоксид углерода.

Из рис. 2, а видно, что при нагреве в воздухе, согласно значениям ионного тока, закономерно выделяется большое количество монооксида и диоксида углерода, воды. В газах также присутствуют в небольшом количестве водород, метан, что явля-

ется следствием деструкции целлюлозы и лигнина. Полученные результаты во многом согласуются с данными, приведенными авторами [22, 27]. Высокое содержание монооксида углерода связано, во-первых, с термической деструкцией целлюлозы и лигнина, во-вторых, с образованием CO по реакции восстановления диоксида углерода раскаленным углеродом:



при температурах выше 400 °C равновесие этой реакции сдвигается вправо.

При прогреве в инертной среде содержание всех компонентов в газе уменьшается. Примечательным можно считать наличие в спектре по  $m/z=44$  при прогреве на воздухе двух максимумов при 325 и 477 °C, в то время как при прогреве в аргоне присутствует только один эндотермический эффект при температуре 325 °C. Скорее всего наличие эффекта при 477 °C на рис. 2, б можно объяснить взаимодействием CO с кислородом воздуха при повышенной температуре по реакции:



Реакции (1) и (2) протекают независимо в данном интервале температур прогрева материала.

Исследования, проведенные на пилотной установке с загрузкой 100 кг сырья при нагреве РПШ до 900 °C на стадии активации в периодическом режиме ограниченного расхода воздуха, подтвердили, что процесс сопровождается увеличением содержания CO и CO<sub>2</sub> в отходящих газах. Вместе с тем во время выдержки карбонизата при температуре 900 °C в течение 70 мин продолжается (рис. 3) выделение этих газов с примерно постоянной скоростью, что свидетельствует о выгорании части твердого углеродного остатка. Отношение CO/CO<sub>2</sub> во время выдержки незначительно увеличивается с 2,4 до 3,3.

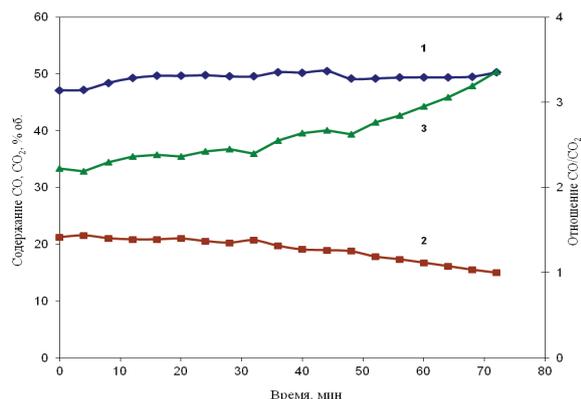


Рис. 3. Зависимость изменения содержания CO (1), CO<sub>2</sub> (2) и отношения CO/CO<sub>2</sub> (3) в газе от времени выдержки при температуре 900 °C

Fig. 3. Dependence of the change of CO (1), CO<sub>2</sub> (2) contents and CO/CO<sub>2</sub> ratio (3) in gas on holding time at temperature of 900 °C

Обнаруженный эффект объясняется инерционностью теплового режима в установке с большим объемом сырья: печь остывает медленно, и процесс

какое-то время продолжается в автотермическом режиме. Это обстоятельство необходимо учитывать при масштабировании аппаратов, входящих в технологическую схему производства. С другой стороны эффект нельзя считать положительным, поскольку при этом уменьшается выход активированного угля.

Обескремененный карбонизат подвергали активации. Согласно литературным данным, наибольшую эффективность в активации карбонизата показали добавки сухих солей [9, 28–30]. В качестве активаторов были выбраны карбонаты калия (ГОСТ 10690–73) и натрия (ГОСТ 5100–85) в виде порошков квалификации «технические». Образцы для экспериментов готовили смешиванием карбонатов с карбонизатом в определенных соотношениях, обеспечивающих необходимое содержание добавки в смеси. При проведении процесса варьировались: содержание добавки в смеси, температура активации и время выдержки. Основные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты активации материала с добавками карбонатов калия и натрия

Table 2. Results of the material activation with additives of potassium and sodium carbonates

Активатор Activating agent	Температура активации, °C Activation temperature, °C	Содержание активатора, % мас. Content of carbonate added, wt. %	Время активации, ч Activation time, h	Содержание углерода, % мас. Carbon content, wt. %	Выход продукта, % Output, %	S <sub>пр.</sub> (м <sup>2</sup> /г)
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	900	3	2	88,2	85	918
				87,6	82	987
				84,6	81	1329
				86,1	79	1284
				76,4	76	994
				84,1	83	1129
	700	10	2	87,2	70	919
				86,5	84	854
				84,4	85	888
				85,7	85	956
				89,6	76	987
				89,4	80	614
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	900	3	2	84,7	79	723
				84,2	76	677
				83,3	74	754
				82,4	69	615
				82,6	84	794
				86,1	65	614
	700	10	2	89,3	92	723
				83,5	84	834
				74,2	84	754
				90,5	61	615

Из табл. 2 следует, что с увеличением содержания карбонатов в смеси меняется технологическая характеристика (выход) продукта и эксплуатационные (содержание углерода, площадь удельной поверхности). С увеличением концентрации активатора в смеси содержание углерода закономерно уменьшается, выход продукта также снижается,

при этом его значения для добавки  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ниже на 8–10 %, чем при использовании добавки  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Значения площади удельной поверхности материала при активации с  $\text{K}_2\text{CO}_3$  выше на 25–40 %, чем с добавкой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При этом максимальные значения  $S_{\text{уд}}$  достигаются для материала, полученного с добавкой карбоната калия с содержанием 10 % мас. При температуре 900 °С оно составляет 1329 м<sup>2</sup>/г.

С ростом температуры активации содержание углерода в образцах изменяется незначительно и варьирует в интервале 85,4–89,0 % для добавки карбоната калия и 84,2–90,5 % для добавки карбоната натрия. Выход продукта в целом снижается за счет выгорания части углерода.

Площадь удельной поверхности с ростом температуры активации имеет тенденцию к увеличению в случае использования добавки  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и, наоборот, к снижению при добавке  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Оптимальное время активации смеси с добавкой карбоната калия составляет 2 часа, с добавкой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 1 час. Это обусловлено процессами спекания агрегатов углеродной матрицы, образованной с добавкой карбоната натрия (рис. 4, б). В структуре пор материала с добавкой  $\text{K}_2\text{CO}_3$  с увеличением времени выдержки происходят изменения: при длительной выдержке (2 часа), возможно, происходит выгорание смолы из устья пор, что приводит к росту площади удельной поверхности в интервале изменения температуры 700–900 °С. Обработка образцов при высокой температуре (950 °С) и длительном времени выдержки (3 часа) приводит к снижению удельной поверхности и выхода продукта. В целом активация материала с карбонатом калия обеспечивает более высокую эффективность по сравнению с активацией  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Одним из основных показателей возможности использования продуктов пиролиза РШ для получения активированного угля является изменяю-

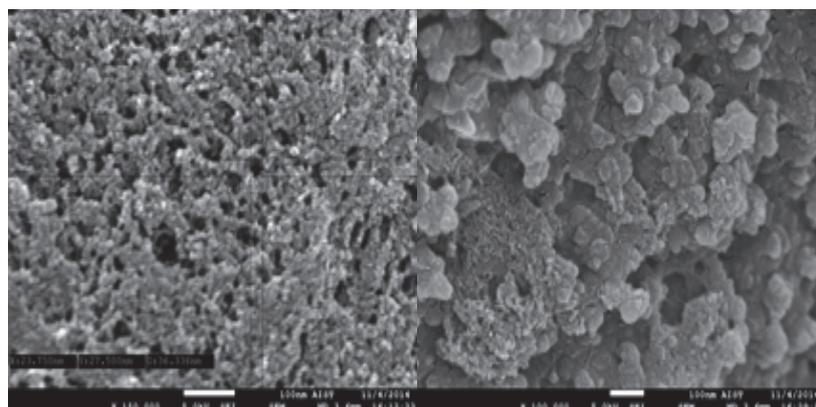
щееся отношение С/Н, которое представлено в табл. 1. Из табл. 1 следует, что отношение С/Н при последовательном прогреве исходного материала закономерно растет и достигает в активированном угле значения 82–84 для лучших образцов, что можно считать хорошим показателем [31], который характеризует состав и структуру углеродной матрицы. Незначительное уменьшение отношения С/Н в карбонизате после выщелачивания кремния закономерно, поскольку в этих процессах углерод не расходуется, а содержание водорода незначительно увеличивается за счет стадии промывки карбонизата и пропитки матрицы водой. Водяной пар удаляется только при повышении температуры при активации, и содержание водорода уменьшается.

В табл. 3 приведены основные параметры пористой структуры исходного материала (РШ), карбонизата, полученного при сжигании до температуры 600 °С, карбонизата после удаления  $\text{SiO}_2$  и угля после активации с карбонатом калия при температуре 900 °С с выдержкой 2 часа.

**Таблица 3.** Характеристики пористой структуры продуктов переработки рисовой шелухи

**Table 3.** Characteristics of the porous structure of products of rice husk processing

Материал Material	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\mu}$ , см <sup>3</sup> /г	$d$ , nm	$S_{\mu}$ , м <sup>2</sup> /г
Карбонизат после сжигания при 600 °С Carbonizate after burning at 600 °С	51,5	0,062	0,007	4,8	10,9
Материал после отделения $\text{SiO}_2$ Material after separation of $\text{SiO}_2$	204,4	0,225	0,057	4,4	97,8
Активированный уголь (образец К10.900.2) Activated carbon (К10.900.2 sample)	1329,0	0,811	0,582	3,8	793,0



а/а

б/б

**Рис. 4.** Микрофотографии поверхности образцов после активации  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (а) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (б): температура активации 900 °С, содержание карбоната в смеси 10 % мас., время активации 2 часа

**Fig. 4.** SEM images of the samples' surface after activation by  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (a) and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (b): activation temperature is 900 °С, carbonate content in the mixture is 10 wt. %, activation time is 2 h

Из табл. 3 следует, что продукт карбонизации имеет небольшую площадь удельной поверхности и характеризуется низким объемом пор. Вместе с тем после удаления  $\text{SiO}_2$  существенно возрастает  $S_{\text{уд}}$  (до  $204 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и адсорбционный объем (до  $0,225 \text{ см}^3/\text{г}$ ). При этом в процессе выщелачивания кремния формируется углеродная матрица с большим содержанием микропор, которые обеспечивают до 50 % поверхности материала. После активации существенно увеличивается площадь удельной поверхности материала и суммарный объем пор.

Результаты активации хорошо иллюстрируют микрофотографии полученных материалов (рис. 4)

Из микрофотографий и данных табл. 3 видно, что при активации с карбонатом натрия формируется рыхлая структура, состоящая из частиц материала нанометрового диапазона, собранных в агрегаты различного размера. Поровое пространство формируется как структура сложения [32] и представляет собой свободные промежутки между агрегатами и частицами в них, зависит от плотности упаковки и размеров. В материале большой вклад в удельную площадь поверхности вносят мезопоры. Активация с карбонатом калия приводит к формированию пор по принципу вычитания, т. е. при удалении газов из плотной матрицы материала. На микрофотографии поверхности видны устья пор, которые можно отнести к мезопорам. Как следует из результатов по определению удельной площади поверхности, такая структура обладает более высокими значениями  $S_{\text{уд}}$  за счет более весомого вклада микропор в значения этого показателя (табл. 3).

#### Выводы

1. Элементный состав рисовой шелухи, продукта карбонизации и материала после отделения диоксида кремния существенно отличается по содержанию углерода, кислорода, водорода и кремния. После карбонизации существенно снижается содержание кислорода с 42, 82 до 26,17 % мас., увеличивается содержание кремния с 7,00 до 25,00 % мас., закономерно возрастает отношение C/H до 30. Это является следствием обжига исходного материала при температуре  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. General statistics office of Vietnam. URL: [www.gso.gov.vn/Default\\_en.aspx?tabid=515](http://www.gso.gov.vn/Default_en.aspx?tabid=515) (дата обращения: 20.02.2017).
2. Хьюстон Д.Ф. Рис и его качество. – М.: Колос, 1976. – 400 с.
3. Pretreatment of empty palm fruit bunch for production of chemicals via catalytic pyrolysis / M. Misson, R. Haron, M.F.A. Kamaruddin, N.A.S. Amin // *Bioresource Technology*. – 2009. – V. 100. – № 11. – P. 2867–2873.
4. Liou T.H. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk // *Materials Science and Engineering*. – 2004. – V. 364. – Iss. 1–2. – P. 313–323.
5. Wittoon T., Chareonpanich M., Limtrakul J. Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol-gel process using chitosan

2. Результаты ТГ–ДСК исследований свидетельствуют: термоокислительная обработка рисовой шелухи, сопровождающаяся деструкцией целлюлозы и лигнина, приводит к большой убыли массы (до 87 %), что делает этот способ технологически и экономически неэффективным для получения активированного угля из шелухи риса. Вместе с тем уменьшение массы материала при обработке в инертной среде (аргон) существенно меньше – 60 %, что потенциально позволяет использовать процесс пиролиза для получения активированного угля.
3. Данные масс-спектров для  $m/z=2$ ;  $m/z=16$ ;  $m/z=18$ ;  $m/z=28$ ;  $m/z=44$  свидетельствуют о высоком содержании в отходящих газах монооксида и диоксида углерода, воды. При пиролизе РШ в среде аргона резко уменьшается содержание монооксида углерода. При обжиге материала до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  и выдержке в течение 70 мин скорость выделения CO и  $\text{CO}_2$  практически не изменяется. Выдержка нецелесообразна, учитывая потерю углерода с образующимися газами.
4. Установлено, что активация материала при температурах до  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  с использованием в качестве активаторов карбонатов калия и натрия позволяет получить активированный уголь с высокими значениями площади удельной поверхности и адсорбционного объема. Наилучшие результаты показала активация продуктов карбонизации с карбонатом калия: при температуре активации  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  и содержании добавки 10 % мас. удельная площадь поверхности углеродного материала составляет  $1329 \text{ м}^2/\text{г}$ , вклад поверхности микропор в значения площади удельной поверхности увеличивается до 60 %, а адсорбционный объем материала возрастает до  $0,811 \text{ см}^3/\text{г}$ . Рассчитанное отношение C/H в углеродной матрице достигает 84.
5. Результаты работы показали, что, утилизируя рисовую шелуху путем термической обработки и активации, возможно получить активированный уголь с хорошими эксплуатационными характеристиками, который может быть использован в качестве сорбента при очистке сточных вод и хвостовых газов различных производств, что актуально для улучшения экологической обстановки на территории республики Вьетнам.

as template // *Materials Letters*. – 2008. – V. 62. – Iss. 10–11. – P. 1476–1479.

6. Van Hai Le, Chi Nhan Ha Thuc, Huy Ha Thuc. Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. URL: <http://link.springer.com/article/10.1186/1556-276X-8-58> (дата обращения: 20.02.2017).
7. Исследование влияния способов подготовки рисовой шелухи на химический состав сырьевого материала при получении диоксида кремния / Т.В. Гриднева, П.И. Сорока, Е.С. Смирнова, А.А. Белая, П.В. Рябик // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2012. – № 3. – С. 50–53.
8. Study on the effectiveness of thermally rice husks for petroleum adsorption / K. Kudaybergenov, Y. Ongarbaev, Z. Mansurov,

- Y. Doczhanov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – V. 358. – Iss. 22. – P. 2946–2969.
9. Foo K.Y., Hameed B.H. Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation // Bioresource Technology. – 2011. – V. 102. – Iss. 102. – P. 9814–9817.
10. Witoon T., Chareonpanich M., Limtrakul J. Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol–gel process using chitosan as template // Materials Letters. – 2008. – V. 62. – Iss. 10–11. – P. 1476–1479.
11. Кудайбергенов К.К. Разработка и изучение карбонизированных сорбентов для очистки воды от нефтяных загрязнений: дис. ... д-ра философии (PhD). – Алматы, 2012. – 101 с.
12. Сазонов Ю.Н., Грибанов А.В. Термохимия лигнина // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – № 2. – С. 175–194.
13. Ефремова С.В. Получение органического продукта в процессе термической деструкции рисовой шелухи // Промышленность Казахстана. – 2007. – № 2 (41). – С. 56–58.
14. Chang H., Yan H., Chong R. Effects of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw // Carbon. – 2001. – V. 39. – № 4. – P. 559–567.
15. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. – Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books, 2006. – 530 p.
16. Добавка для модификации гипсовых вяжущих, строительных материалов и бетонов на их основе: пат. Рос. Федерации № 2260572; заявл. 25.05.04; опубл. 20.09.05. – Бюл. № 26. – 7 с.
17. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи / В.И. Сергиенко, Л.А. Земнухова, А.В. Егоров, Е.Д. Шкорина, Н.С. Васильюк // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48. – № 3. – С. 116–124.
18. ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 7 с.
19. Hieu N.M., Korobochkin V.V., Tu N.V. A study of silica separation in the production of activated carbon from rice husk in Vietnam // Procedia Chemistry. – 2015. – № 15. – P. 308–312.
20. Нгуен М.Х. Утилизация рисовой шелухи Вьетнама с получением активированного угля // Проблемы геологии и освоения недр: Материалы XX Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск, 4–8 апреля, 2016. – С. 635–637.
21. Состав и строение образцов аморфного кремнезёма из шелухи и соломы риса / Л.А. Земнухова, А.Е. Панасенко, Е.А. Цой, Г.А. Федорищева, Н.П. Шапкин, А.П. Артемьянов, В.Ю. Майоров // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – № 1. – С. 82–89.
22. Холмейдик А.Н. Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса: дис. ... канд. хим. наук. – Владивосток, 2016. – 136 с.
23. Upgrading the rice husk char obtained by flash pyrolysis for the production of amorphous silica and high quality activated carbon / J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar // Bioresource Technology. – 2014. – V. 170. – P. 132–137.
24. Toledano A., Serrano L., Labidi J. Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2012. – V. 87. – № 11. – P. 1593–1599.
25. Korobochkin V.V., Tu N.V., Hieu N.M. Production of activated carbon from rice husk Vietnam // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – V. 43. – P. 1–6.
26. Грипешко Л.И. Исследование процесса синтеза из древесного лигнина жидких углеводородов и аэрозолей: дис. ... канд. хим. наук. – Красноярск, 2014. – 150 с.
27. Конкин А.А. Углеводородные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
28. Addoun A., Dentzer J., Ehrburger P. Porosity of carbons obtained by chemical activation: Effect of the nature of the alkaline carbonates // Carbon. – 2002. – № 40. – P. 1140–1143.
29. Кинле Х., Бадер Э. Активированные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
30. Song X., Zhang Y., Chang C. Novel method for preparing activated carbons with high specific surface area from rice husk // Industrial and engineering chemistry research. – 2012. – № 51. – P. 15075–15081.
31. Characterization of char from rapid pyrolysis of rice husk / S. Hu, J. Xiang, L. Sun, M. Xu, J. Qiu, P. Fu // Fuel processing technology. – 2008. – № 115. – P. 1915–1920.
32. Плаченев Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. – М.: Химия, 1988. – 176 с.

Поступила 04.04.2017 г.

#### Информация об авторах

**Коробочкин В.В.**, доктор технических наук, профессор кафедры общей химии и химической технологии Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Нгуен Мань Хиеу**, аспирант кафедры общей химии и химической технологии Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Усольцева Н.В.**, старший преподаватель кафедры общей химии и химической технологии Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Нгуен Вань Ту**, доктор технических наук, профессор Ханойского университета науки и технологий.

UDC 661.66

## PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON BY PYROLYSIS OF RICE HUSK OF VIETNAM

**Korobochkin Valeriy Vasilyevich<sup>1</sup>,**

vkorobochkin@tpu.ru

**Nguyen Manh Hieu<sup>1</sup>,**

kqhak@yandex.ru

**Usoltseva Natalya Vasilyevna<sup>1</sup>,**

usoltseva.nv@mail.ru

**Nguyen Van Tu<sup>2</sup>,**

tu.nguyenvan@hust.edu.vn

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

<sup>2</sup> Hanoi University of Science and Technology,  
1, Dai Co Viet, Hanoi, Vietnam.

*Relevance of the work is caused by the need to utilize a large amount of husk formed at rice processing.*

**The aim of the research** is to determine the composition and structural characteristics of the solid carbon materials obtained by heat treatment of husk of rice grown in the Red River Delta (Republic of Vietnam).

**Methods:** method of heat differential scanning calorimetry using a simultaneous thermal analyzer STA 449F3 Jupiter (Netzsch, Germany) combined with mass spectrometer QMS 403C Aëolos (Netzsch, Germany); electron microscopy (JEOL USA JCM-6000); ZAF method standardless quantitative analysis to determine the elemental composition; isotherm of thermal nitrogen desorption by using NOVA Station A device in accordance with the BET method and according to GOST 6217–74 to determine the porous structure characteristics (specific surface area –  $S$ , total pore volume –  $V_t$ , pore diameter –  $d$ ).

**Results.** Calcination of raw material at temperature of 600 °C results in significant decrease in oxygen content from 42,82 to 26,17 wt. %, increase in silicon content from 7,00 to 25,00 wt. %; the C/H ratio increases to 30 expectedly. Elemental composition and parameters of porous structure of rice husk, carbonizate, material after separation of  $SiO_2$  and activated carbon were investigated. Activation of the resulting material containing 10 wt. % of potassium carbonate at 900 °C let obtain the activated carbon with specific surface area of 1329  $m^2/g$  and adsorption capacity of 0,811  $cm^3/g$ . Contribution of micropore surface to the specific surface area increases up to 60 % as a result of the carried out operations. The calculated C/H ratio reaches 84.

### Key words:

Rice husk pyrolysis, elemental composition, carbonizate activation, porous structure.

### REFERENCES

1. General statistics office of Vietnam. Available at: [www.gso.gov.vn/Default\\_en.aspx?tabid=515](http://www.gso.gov.vn/Default_en.aspx?tabid=515) (accessed 20 February 2017).
2. Houston D.F. *Ris i ego kachestva* [Rise and its properties]. Moscow, Kolos Publ., 1976. 400 p.
3. Misson M., Haron R., Kamaroddin M.F.A., Amin N.A.S. Pretreatment of empty palm fruit bunch for production of chemicals via catalytic pyrolysis. *Bioresource Technology*, 2009, vol. 100, no. 11, pp. 2867–2873.
4. Liou T.H. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. *Materials Science and Engineering*, 2004, vol. 364, Iss. 1–2, pp. 313–323.
5. Wittoon T., Chareonpanich M., Limtrakul J. Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol–gel process using chitosan as template. *Materials Letters*, 2008, vol. 62, Iss. 10–11, pp. 1476–1479.
6. Van Hai Le, Chi Nhan Ha Thuc, Huy Ha Thuc. Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol–gel method. *Nanoscale Research Letters*, 2013. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1186/1556-276X-8-58> (accessed 20 February 2017).
7. Gridneva T.V., Soroka P.I., Smirnova E.S., Belaya A.A., Ryabik P.V. Investigation of the effect of preparation methods of rice husk on chemical composition of the raw material in production of silicon dioxide. *Issues of chemistry and chemical technology*, 2012, no. 3, pp. 50–53. In Rus.
8. Kudaybergenov K., Ongarbaev Y., Mansurov Z., Doczhanov Y. Study on the effectiveness of thermally rice husks for petroleum adsorption. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, vol. 358, Iss. 22, pp. 2946–2969.
9. Foo K.Y., Hameed B.H. Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and  $K_2CO_3$  activation. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, Iss. 102, pp. 9814–9817.
10. Wittoon T., Chareonpanich M., Limtrakul J. Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol–gel process using chitosan as template. *Materials Letters*, 2008, vol. 62, Iss. 10–11, pp. 1476–1479.
11. Kudaybergenov K.K. *Razrabotka i izuchenie karbonizirovannykh sorbentov dlya ochistki vody ot neftyanykh zagryazneniy*. Dis. Dokt. nauk [Development and study of carbonized sorbents for water purification from oil pollution. Dr. Diss.]. Almaty, 2012. 101 p.
12. Sazonov Yu.N., Gribanov A.V. Thermochemistry of lignin. *Zhurnal prikladnoy khimii – Russian journal of applied chemistry*, 2010, vol. 83, Iss. 2, pp. 175–194. In Rus.
13. Efremova S.V. Production of organic product in thermal destruction of rice husk. *Promyshlennost Kazakhstana – Industry of Kazakhstan*, 2007, no. 2 (41), pp. 56–58. In Rus.
14. Chang H., Yan H., Chong R. Effects of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw. *Carbon*, 2001, vol. 39, no. 4, pp. 559–567.

15. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. *Activated Carbon*. Amsterdam, Elsevier Science & Technology Books, 2006. 530 p.
16. Efimov P.A., Pustovgar A.P. *Dobavka dlya modifikatsii gipsovykh vyazhushchikh, stroitelnykh materialov i betonov na ikh osnove* [Additive for modification of gypseous bindings, building mortars and concretes prepared on their base]. Patent RF, no. 2260572, 2005.
17. Sergienko V.I., Zemnukhova L.A., Egorov A.G., Shkorina E.D., Vasilyuk N.S. Renewable sources of chemical raw materials: complex processing of rice and buckwheat production waste. *Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal*, 2004, vol. 48, no. 3, pp. 116–124. In Rus.
18. GOST 6217–64. *Ugol aktivny drevesny drobleny* [State Standard 6217–64. Wood crushed activated carbon. Specifications]. Moscow, Publishing House of Standards, 2003. 7 p.
19. Hieu N.M., Korobochkin V.V., Tu N.V. A study of silica separation in the production of activated carbon from rice husk in Vietnam. *Procedia Chemistry*, 2015, no. 15, pp. 308–312.
20. Hieu N.M. Utilizatsiya risovoy shelukhi Vyetnama s polucheniem aktivirovannogo uglya [Recycling rice husk of Vietnam to produce activated carbon]. *Problemy geologii i osvoeniya nedr. Materialy 20 Mezhdunarodnogo nauchnogo simpoziuma imeni akademika M.A. Usova studentov i molodykh uchenykh, posvyashchennogo 120-letiyu so dnya osnovaniya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Problems of geology and subsurface development Proc. of the 20<sup>th</sup> International Scientific Symposium of students and young scientists devoted to the 120<sup>th</sup> Anniversary of the founding of Tomsk Polytechnic University]. Tomsk, 2016. pp. 635–637.
21. Zemnukhova L.A., Panasenko A.E., Tsoi E.A., Fedorishcheva G.A., Shapkin N.P., Artemyanov A.P., Maiorov V.Yu. Composition and structure of amorphous silica produced from rice husk and straw. *Neorganicheskie materialy – Inorganic materials*, 2014, vol. 50, no. 1, pp. 75–81. In Rus.
22. Kholomeydyk A.N. *Poluchenie, sostav i svoystva kremniy- i uglerodsoderzhashchikh produktov pererabotki plodovykh obolochek risa*. Dis. Kand. nauk [Production, composition and properties of silicon- and carbon-containing products of floral glume processing of rice. Dr. Diss.]. Vladivostok, 2016. 136 p.
23. Alvarez J., Lopez G., Amutio M., Bilbao J., Olazar M. Upgrading the rice husk char obtained by flash pyrolysis for the production of amorphous silica and high quality activated carbon. *Bioresource Technology*, 2014, vol. 170, pp. 132–137.
24. Toledano A., Serrano L., Labidi J. Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2012, vol. 87, no. 11, pp. 1593–1599.
25. Korobochkin V.V., Tu N.V., Hieu N.M. Production of activated carbon from rice husk Vietnam. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2016, vol. 43, pp. 1–6.
26. Grischevko L.I. *Issledovanie protsessa sinteza iz drevesnogo lignina zhidkikh uglevodorodov i aerorozley*. Dis. Kand. nauk [Investigation of synthesis from wood lignin of liquid hydrocarbon and aerosols. Dr. Diss.]. Krasnoyarsk, 2014. 150 p.
27. Konkin A.A. *Uglevodorodnye i drugie zharostoykie voloknistye materialy* [Hydrocarbon and other heat-resistant fibrous materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 376 p.
28. Addoun A., Dentzer J., Ehrburger P. Porosity of carbons obtained by chemical activation: Effect of the nature of the alkaline carbonates. *Carbon*, 2002, no. 40, pp. 1140–1143.
29. Kingle H., Badep E. *Aktivirovannye ugli i ikh promyshlennoe primeneniye* [Activated carbons and their industrial application]. Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 216 p.
30. Song X., Zhang Y., Chang C. Novel method for preparing activated carbons with high specific surface area from rice husk. *Industrial and engineering chemistry research*, 2012, no. 51, pp. 15075–15081.
31. Hu S., Xiang J., Sun L., Xu M., Qiu J., Fu P. Characterization of char from rapid pyrolysis of rice husk. *Fuel processing technology*, 2008, no. 115, pp. 1915–1920.
32. Plachenov T.G., Kolosentsev S.D. *Porometriya* [Porometry]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 176 p.

Received: 4 April 2017.

#### Information about the authors

**Korobochkin V.V.**, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Nguyen Manh Hieu**, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Usoltseva N.V.**, senior lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Nguyen Van Tu**, Dr. Sc., professor, Hanoi University of Science and Technology.