

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

НГУЕН МАНЬ ХИЕУ

**ПРОЦЕССЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА
И ИХ АППАРАТУРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ**

Специальность 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н., профессор

В.В. Коробочкин

Томск – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ	14
1.1 Области применения рисовой шелухи.....	14
1.2 Производство диоксида кремния из золы рисовой шелухи	18
1.3 Производство активированного угля из рисовой шелухи	27
1.4 Комплексная переработка рисовой шелухи	40
1.5 Применение активированного угля.....	45
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ	51
2.1. Объекты исследования	51
2.2 Методы анализов, используемые при проведении исследований	66
ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И ВЫДЕЛЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ КАРБОНИЗАТА .	71
3.1 Исследование процессов термического разложения рисовой шелухи.....	73
3.2 Состав и структура карбонизата после термической обработки рисовой шелухи в аргоне.....	79
3.3 Процессы выделения диоксида кремния из продукта карбонизации рисовой шелухи.....	82
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АКТИВАЦИИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПОСЛЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ КАРБОНИЗАТА.....	95
4.1 Исследование процесса парогазовой активации карбонизата	96
4.2 Исследование процесса химической активации карбонизата	101
4.2.1 Исследование влияния состава и массового количества активатора в смеси на выход и содержание углерода в материале.....	105
4.2.2 Исследования влияния состава и массового количества активаторов в смеси на площадь удельной поверхности полученного материала	116

4.2.3 Исследование влияния температуры активации на площадь удельной поверхности полученного материала	121
4.2.4 Исследование влияния времени активации на площадь удельной поверхности полученного материала	123
4.2.5 Исследования изменения параметров пористой структуры углеродного материала, полученного из карбонизата после выделения диоксида кремния и химической активации	126
4.3 Исследования адсорбционных свойств полученного активированного углеродного материала	132
4.3.1 Очистка воды от органических примесей	132
4.3.2 Адсорбция диоксида углерода.....	134
ГЛАВА 5. МЕТОДИКА РАСЧЕТА АППАРАТА КАРБОНИЗАЦИИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И РАЗРАБОТКА АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ.....	139
5.1 Описание аппаратурно-технологической схемы	141
5.2 Исходные данные для расчета процесса карбонизации рисовой шелухи ...	144
5.3 Последовательность расчета материальных и тепловых потоков печи для сжигания рисовой шелухи.....	146
5.4 Последовательность расчета материальных и тепловых потоков печи кипящего слоя для карбонизации рисовой шелухи.....	151
5.5 Методика конструктивного расчета аппарата КС	153
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	159
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	162
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	166
ПРИЛОЖЕНИЕ А Соглашение о международном сотрудничестве	185
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт об использовании результатов исследований.....	189

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Перед интенсивно развивающейся Социалистической Республикой Вьетнам в настоящее время стоят две острые проблемы: утилизация большого количества рисовой шелухи и очистка воды и воздуха от загрязняющих веществ. Первая связана с высокими темпами производства риса, которое достигло в 2016 году 45 млн. тонн, и образования при его переработке ~ 20 % мас. рисовой шелухи. Вторая заключается в отставании исследований и внедрения разработок в области производства эффективных сорбентов, применение которых способствует улучшению экологической обстановки от совершенствования мероприятий по очистке воды и воздуха от вредных примесей в агропромышленном комплексе Вьетнама. Кроме этого, активированный углеродный материал из рисовой шелухи также может найти применения в химических источниках электрического тока и других областях, где требуются высокопористые углеродные материалы.

Решать обозначенные проблемы позволяет комплексный подход к переработке рисовой шелухи с одновременным производством востребованных материалов – сорбентов на основе активированного углеродного материала и диоксида кремния. Выбор методов переработки рисовой шелухи базируется на исследовании состава органической и неорганической части сырья, который для различных регионов выращивания риса (Китай, Индия, Вьетнам, Казахстан, Российская Федерация) варьирует в широких пределах. Тип исходного сырья может влиять на качество получаемых углеродных материалов, степень развития в них пористости и механическую прочность. Вместе с тем публикации в этом направлении исследований для шелухи риса, выращенного в северных районах Вьетнама, в периодической литературе отсутствуют.

До настоящего времени работы по использованию и утилизации рисовой шелухи во Вьетнаме проводились по двум направлениям:

– сжигание шелухи риса с выработкой тепловой и электрической энергии;

– получение диоксида кремния из минеральной составляющей рисовой шелухи.

Системные исследования в области получения активированного углеродного материала активацией карбонизата твердыми карбонатами калия и натрия не проводились и сведения о них в литературных источниках отсутствуют. Вместе с тем данное направление является перспективным с точки зрения установления технологического потенциала сырья для получения новых материалов. В связи с этим исследования, направленные на изучение состава рисовой шелухи и, на его основе, выбора процессов ее термической переработки с получением активированного углеродного материала и их аппаратного обеспечения являются актуальными.

Степень разработанности темы

Переработка рисовой шелухи в активированный углеродный материал проводятся научными коллективами Института химии Дальневосточного отделения РАН (Л.А. Земнухова, В.И. Сергиенко, Г.А. Федорищева, А.Г. Егоров, Е.Д. Шкорина, А.Н. Холомейдик), Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан (С.В. Ефремова, И.С. Сухарников, А.В. Бунчук), Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН (П.М. Елецкий, В.А. Яковлев, В.Н. Пармон), Химического колледжа Цзилиньского университета, Китай (Yan Liu, Yupeng Guo, Wei Gao, Zhuo Wang, Yuejia Ma, Zichen Wang), Department of Environmental Technology, Central Leather Research Institute, Adyar, Chennai, Tamil Nadu, India (L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, G. Sekaran) и Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Roorkee, India (V.K. Gupta).

Работа выполнена в рамках исследований по теме «Стабилизация технологии производства активированного угля из рисовой шелухи Вьетнама» в рамках государственного проекта **09/2012/НД-НДТ (12/2012-12/2014)**.

Объект исследования: технология и аппаратное обеспечение получения активированного углеродного материала из шелухи риса, выращенного в северных районах Вьетнама.

Предмет исследования: процессы термического превращения углеводородсодержащей части рисовой шелухи при карбонизации и активации материала с применением твердых активаторов.

Цель работы: определение оптимальных параметров процессов термической переработки рисовой шелухи (карбонизация рисовой шелухи и активация углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата, с использованием твердых активаторов – карбонатов калия и натрия) и разработка аппаратно-технологической схемы получения активированного углеродного материала.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Получение данных о составе шелухи риса, выращенного в северных районах Вьетнама и определение путей ее переработки для получения активированного углеродного материала.
2. Определение влияния условий проведения процесса пиролиза рисовой шелухи на элементный состав и пористую структуру карбонизата.
3. Определение параметров процессов выщелачивания (концентрация раствора гидроксида натрия, соотношение NaOH /карбонизат, температура) и осаждения (концентрация HCl) диоксида кремния, при которых достигается максимальная степень извлечения SiO_2 из карбонизата.
4. Определение зависимости площади удельной поверхности, адсорбционного объема и диаметра пор активированного углеродного материала от природы и количества введенных добавок, температуры и времени выдержки при проведении процессов парогазовой и химической активации.
5. Разработка методики расчета аппарата кипящего слоя для процесса карбонизации рисовой шелухи и аппаратно-технологической схемы производства активированного углеродного материала.
6. Реализация результатов работы.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено, что активированный углеродный материал с площадью удельной поверхности до $1329 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарным объемом пор до $0,811 \text{ см}^3/\text{г}$, содержанием углерода до $90,5 \%$, образуется при обработке карбонатами калия и натрия при температурах $700\text{--}950 \text{ }^\circ\text{C}$ и времени активации 1, 2 и 3 часа углеродного материала, полученного после выделения диоксида кремния из продукта (карбонизата) пиролиза рисовой шелухи при $600 \text{ }^\circ\text{C}$, содержащего $44,1 \%$ углерода, за счет формирования пористой структуры газообразными соединениями, образующимися при разложении активаторов и их взаимодействии с углеродной матрицей активируемого материала. При активации карбонатами калия и натрия формируются губчатая структура вычитания с большим содержанием микропор и агрегированная структура сложения с преобладанием мезопор, соответственно. Площадь удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) углеродного материала, активированного Na_2CO_3 на 20% меньше $S_{\text{уд}}$ углеродного материала, активированного K_2CO_3 , из-за того, что в указанном интервале температур происходит более интенсивное разложение Na_2CO_3 с выделением CO_2 , вызывающее разрушение микропористой структуры углеродного материала и способствующее преимущественному протеканию реакций взаимодействия CO_2 с углеродсодержащими соединениями на поверхности формирующегося углеродного материала.

2. Установлено, что в процессе выщелачивания SiO_2 из карбонизата рисовой шелухи с увеличением температуры от 100 до $133 \text{ }^\circ\text{C}$ (которая соответствовала интервалу давлений от $0,1$ до $0,3 \text{ МПа}$), концентрации NaOH от 3М до 6М и соотношении $\text{NaOH}/\text{карбонизат}$ от $0,3$ до $0,6$ степень выделения диоксида кремния возрастает от $11,0$ до $95,6 \%$ за счет увеличения скорости процесса выщелачивания и смещения равновесия эндотермической реакции в направлении образования продуктов выщелачивания.

3. Установлено, что зависимости площади удельной поверхности активированного углеродного материала от температуры активации карбонатами калия и натрия (при массовом количестве добавки 10%) в интервале $700\text{--}950 \text{ }^\circ\text{C}$

имеют экстремальные значения $S_{уд}=834 \text{ м}^2/\text{г}$ ($800 \text{ }^\circ\text{C}$ при времени активации 2 часа) и $S_{уд}=962 \text{ м}^2/\text{г}$ ($850 \text{ }^\circ\text{C}$ при времени активации 1 час) при активации Na_2CO_3 ; $S_{уд}=1129$ и $1329 \text{ м}^2/\text{г}$ ($900 \text{ }^\circ\text{C}$ при времени активации 1 и 2 часа) при активации K_2CO_3 . Максимальные значения $S_{уд}$ достигаются при температурах перехода реакции твердый-твердый к реакции твердый–жидкость вследствие образования жидкой фазы (расплавы карбонатов), которая способствует увеличению скоростей протекающих процессов и наиболее интенсивному взаимодействию соответствующих карбонатов с функциональными группами остаточных органических соединений и углеродом матрицы.

4. Установлено, что зависимости площади удельной поверхности углеродного материала, активированного при температурах $700\text{--}950 \text{ }^\circ\text{C}$, от содержания активатора в интервале $3\text{--}18 \text{ \% мас.}$, достигают максимальных значений $990 \text{ м}^2/\text{г}$ при активации с добавлением $13 \text{ \% мас.}$ Na_2CO_3 (температура $850 \text{ }^\circ\text{C}$, время активации 1 час) и $1329 \text{ м}^2/\text{г}$ при активации с добавлением $10 \text{ \% мас.}$ K_2CO_3 (температура $900 \text{ }^\circ\text{C}$, время активации 2 часа), за счет создания оптимальных условий для формирования пористой структуры, поскольку при меньших добавках содержание CO в газах низкое и недостаточное для получения углеродного материала с большой $S_{уд}$, а при больших добавках – высокое, вызывающее разрушение структуры углеродного материала и интенсивное взаимодействие CO с углеродной матрицей, снижающей выход активированного углеродного материала.

Теоретическая значимость работы: расширены представления об активации карбонизата, полученного из рисовой шелухи, твердыми активаторами; получены новые научные знания о протекании процессов активации материала и формировании пористой структуры углеродной матрицы с использованием карбонатов калия и натрия; проведение процессов активации твердыми активаторами позволяет получать материалы с высокими значениями площади удельной поверхности и адсорбционного объема, обладающие микро- и мезопористой структурой.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Получены исходные данные (температура активации карбонизата, состав и массовое количество активаторов в смеси, время активации) для проектирования аппаратурно-технологической схемы производства активированного углеродного материала с использованием твердых карбонатов калия и натрия с массовым количеством 3–18 %.

2. Разработана методика расчета основных параметров процесса карбонизации рисовой шелухи (температура карбонизации, состав и расход выделяющихся газов), использованная для проектирования аппарата кипящего слоя, позволяющего повысить эффективность пиролиза.

3. Разработана аппаратурно-технологическая схема, включающая стадии карбонизации рисовой шелухи в кипящем слое, выделения диоксида кремния и активации углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата, твердыми карбонатами калия и натрия, обеспечивающая получение активированного углеродного материала с площадью удельной поверхности до $1329 \text{ м}^2/\text{г}$ и суммарным объемом пор до $0,811 \text{ см}^3/\text{г}$.

Практическая значимость работы подтверждается актом об использовании результатов исследований в лаборатории термической обработки материалов Института материаловедения и инженерии Ханойского технического университета.

Методология работы

Методологической основой диссертационного исследования является положение о возможности получения активированного углеродного материала из шелухи риса путем предварительной карбонизации сырья, выделения диоксида кремния из карбонизата и активации углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата, с использованием твердых активаторов – карбонатов калия и натрия. Взаимодействие активаторов с углеродом начинается при температурах выше 400°C , и формирование пористой структуры материала с

большой долей микропор происходит за счет образования монооксида углерода и диффузии его внутри углеродной матрицы.

Методы диссертационного исследования

Состав органической составляющей рисовой шелухи исследовали с помощью метода ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре TENSOR 27. Термические исследования образцов проводили 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.

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

Характеристики пористой структуры (площадь удельной поверхности – $S_{уд}$, суммарный объем пор – V_{Σ} , диаметр пор – $d_{пор}$) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К с помощью адсорбционной установкой статического типа Quantachrome Nova 1000e. Площадь удельной поверхности образцов активированного углеродного материала, полученного на пилотной установке, была измерена по величине адсорбции йода согласно методике, изложенной в ГОСТ 6217-74.

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение о влиянии параметров (температура от 100 до 133 °С, концентрация NaOH от 3М до 6М и соотношение NaOH/карбонизат от 0,3 до 0,6) процесса выщелачивания диоксида кремния из карбонизата рисовой шелухи, полученного при 600 °С, на степень выделения SiO_2 , изменяющуюся от 11,0 до 95,6 %, за счет увеличения скорости процесса выщелачивания и смещения

равновесия эндотермической реакции в направлении образования продуктов выщелачивания.

2. Положение о влиянии условий проведения процесса активации (состав (Na_2CO_3 и K_2CO_3) и массовое содержание (от 3 до 18 %) твердых активаторов, температура (700–950 °С) и время (1, 2 и 3 часа) активации) углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата, на площадь удельной поверхности активированного материала в интервале от 604 до 1329 м²/г, за счет формирования пористой структурой газообразными соединениями, образующимися при разложении активаторов и их взаимодействии с функциональными группами остаточных органических соединений и углеродной матрицей активируемого материала.

3. Положение о влиянии состава активатора на пористую структуру активированного углеродного материала, заключающемся в различии давлении разложения карбонатов натрия и калия в интервале температур 700–950 °С (давлении разложения карбоната натрия имеет большее значение) и диаметров атомов натрия и калия, которые инткалируют в межплоскостное пространство углеродной матрицы при активации. Площадь удельной поверхности углеродного материала, активированного карбонатом калия, больше, чем активированного карбонатом натрия на 20%.

Достоверность результатов исследования

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием ряда современных методов анализа с применением аттестованных приборов: растровая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, термический анализ, метод БЭТ; многократным повторением экспериментов, характеризующихся высокой воспроизводимостью результатов; отсутствием противоречия результатов основным законам физики и химии.

Личный вклад автора заключается в анализе научной литературы по способам получения активированного углеродного материала и процессам, протекающим при термическом превращении и активации углеродной части рисовой шелухи; постановке цели и задач работы по исследованию процессов карбонизации и активации материалов; анализе полученных результатов о влиянии технологических параметров (температура, состав и количество вводимых активаторов) на характеристики пористой структуры продуктов карбонизации и активации; разработке методики расчёта основных параметров процесса карбонизации в аппарате кипящего слоя; написании статей по теме диссертации. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы:

Основные результаты работы представлены и обсуждены на 8 конференциях: XI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2014 г.), XVIII, XIX, XX Международный научный симпозиум им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2014, 2015, 2016 г.), XVI Международная научно-практическая конференция «Научное сообщество студентов XXI столетия. Технические Науки» (г. Новосибирск, 2014 г.), XVII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2016 г.), III Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (г. Новосибирск, 2017 г.), Всероссийская «Байкальская школа-конференция по химии» (г. Иркутск, 2017 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 5 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, 3 из них в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, приложения и списка использованной литературы, включающего 162 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Работа изложена на 190 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков, 21 таблицу и приложения.

ГЛАВА 1. ПРОЦЕССЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Ежегодное мировое производство риса составляет 571 миллион тонн, из которых образуется примерно 140 миллионов тонн шелухи. Таким образом, результатом промышленной переработки риса являются большие объемы (до 20 % мас.) шелухи риса [1]. В основных странах-производителях риса (90 % производства), таких как Китай, Индия, Вьетнам, рисовые отходы исчисляются миллионами тонн. Основными составляющими рисовой шелухи являются целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин и минеральные компоненты. Содержание их зависит от сорта риса, климатических условий и даже географической локализации культуры [2].

Основное количество рисовой шелухи (РШ) сжигается или сбрасывается в канализацию, что приводит к загрязнению окружающей среды. Переработка рисовой шелухи в активированный углеродный материал с хорошими адсорбционными свойствами позволяет, с одной стороны, решать проблемы утилизации этих отходов, с другой стороны, дает возможность получить хорошие материалы – сорбенты для очистки питьевой и сточных вод.

1.1 Области применения рисовой шелухи

1.1.1 Применение рисовой шелухи в качестве топлива на электростанциях

Рисовая шелуха используется в качестве топлива в котлах для выработки тепловой (технологического пара) и электрической энергии [3]. Тепловая энергия производится путем прямого сжигания шелухи и/или газификации. Небольшие технологические промышленные секторы используют стационарные котлы малой мощности, которые разжигаются вручную и используют РШ в качестве топлива. Частичное и неравномерное сгорание топлива приводит к выделению дыма, содержащего вредные вещества, и снижению эффективности использования данного вида топлива. Большое внимание в настоящее время уделяется увеличению КПД котлов и степени сгорания РШ. Заводы мощностью 2–10 МВт

могут стать коммерчески конкурентноспособными, а ресурсы биомассы могут быть эффективно использованы в гораздо большей степени, чем сейчас. Для производства 1 МВт энергии, требуется примерно 1 тонна шелухи риса. Таким образом, технические и экономические факторы предопределяют эффективное использование шелуха риса в качестве топлива для выработки электроэнергии. Кроме того, шелуха риса используется в качестве альтернативного топлива для получения бытовой энергии в кирпичных печах [4].

1.1.2 Производство топливных брикетов из рисовой шелухи

В связи с низким значением насыпной плотности рисовой шелухи (110–140 кг/м³) возникают трудности с транспортировкой ее из мест переработки риса до мест использования. Одним из способов решения данной проблемы является прессование РШ на месте переработки с получением топливных брикетов, которые имеют следующие преимущества:

- топливный брикет имеет плотность выше, чем насыпная плотность РШ в 6–12 раз, что делает процесс его перевозки более эффективным;
- при сжигании топливных брикетов выделяется меньшее количества дыма и вредных газов по сравнению с непрессованной шелухой, что улучшает условия труда на рабочих местах операторов и рабочих;
- топливные брикеты имеют теплотворную способность выше, чем материал в непрессованном виде, что расширяет возможность их применения и является экономически более выгодным.

Брикеты получают методом непрерывного прессования в экструдерах. При прессовании РШ не используют связующие вещества, так как при высоком давлении и повышенной температуре роль вяжущего вещества выполняет выделяющийся лигнин, что вполне достаточно для удерживания брикетов в плотном состоянии.

При контакте рисовой шелухи с нагретыми стенками образуется науглероженный слой, который играет роль смачивающего средства и обеспечивает беспрепятственное прохождение брикетируемой массы через

фильеры экструдера. Методом экструзии получают топливные брикеты также из других видов растительного сырья, таких как отруби, сено, опилки, кора [5]. Характеристики брикетов из различных видов сырья представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Характеристики брикетов из различных видов растительного сырья

Вид сырья	Характеристики исходного сырья			Характеристики брикета	
	Насыпная масса, кг/м ³	Влажность, %	Фракция, мм	Плотность, кг/м ³	Производительность установки, кг/ч
Рисовая лузга	120	5–12	2–6	900	500
Гречневая лузга	160	5–12	2–5	830	720
Лузга клещевины (измельченная)	250	6–9	2–5	960	1150
Лузга подсолнечника	100	4–9	6–10	950	435
Лузга подсолнечника (измельченная)	260	6–9	2–5	1090	695
Опилки дубовые	270	6–12	2–5	1245	750
Смесь лузги (30%) и жмыха клещевины (70%)	540	5–7	2–5	1155	2500

Теплотворная способность топливных брикетов из рисовой шелухи приближается к теплотворной способности каменного угля, в то время как зольность ниже в 6 раз, что делает топливные брикеты экологически более чистым и перспективным топливом. Сравнительные характеристики брикетов, полученных из древесных опилок, рисовой шелухи и каменного угля приведены в таблице 1.2 [6].

Таблица 1.2 – Характеристики брикетов из различного сырья

Характеристика	Древесные опилки	Шелуха риса	Каменный уголь
Плотность, т/м ³	1,1–1,26	1,0–1,2	1,2–1,5
Теплотворная способность, ккал/кг	4000–4800	4800–5200	4400–5200
Влажность, % мас.	6–8	4–7	–
Зольность, % мас.	0,5–1,0	0,3–3,0	10–20

1.1.3 Применение рисовой шелухи в цементной, строительной промышленности и в металлургии

Возрастающая потребность в более прочных и долговечных строительных материалах приводит к новой концепции – использование смешанного цемента. Смешивание реактивной золы рисовой шелухи с цементом становится общей рекомендацией практически во всех международных строительных нормах и правилах. Обширные исследования были проведены по применению золы рисовой шелухи в качестве минеральной добавки для улучшения характеристик бетона. Результаты показали, что зола РШ имеет свойство как высокореакционный пуццолан [7]. Зола рисовой шелухи главным образом используется для замены микрокремнезема или как добавка в производстве недорогих бетонных блоков.

Изолирующий огнеупорный кирпич – класс кирпича, который состоит из высокопористой огнеупорной глины или каолина. Он имеют небольшой вес, низкую теплопроводность и достаточно устойчив к воздействию температур, что может быть использовано на горячей стороне стенки печи, при этом тонкие стенки имеют низкую теплопроводность и теплоемкость. Низкое теплосодержание является важным критерием для экономии топлива и времени нагревания, способствует быстрому изменению перепада температуры, но вместе с тем и быстрому охлаждению. На протяжении многих лет изоляционные огнеупорные кирпичи изготавливались различных видов. Так, например, смешивание органического вещества с глиной и последующее ее прокаливание

способствует формированию пор, созданию пузырьковой структуры в глинисто-водяной смеси, которая позже сохраняется в обожженном кирпиче.

Как предположили в работе [8], рисовая шелуха является хорошим горючим материалом, который может быть использован для производства изолирующего огнеупорного кирпича, так как ее полное сгорание может создать поры в объеме глинистого композиционного материала.

Кирпичи, изготовленные с использованием рисовой шелухи, обладают множеством пор за счет выжигания органического вещества во время термообработки. Чем больше содержание рисовой шелухи в кирпиче, тем более развито поровое пространство и кирпич имеет лучшие теплоизоляционные свойства. Захваченный в порах воздух действует как материал, имеющий хорошие теплоизоляционные характеристики. Объем заземленного воздуха увеличивается с ростом пористости огнеупора и, следовательно, уменьшается теплопроводность материала [9].

Зола рисовой шелухи используется при производстве специальной высококачественной плоской стали, которая применяется в качестве изолятора, обладающего прекрасными изоляционными свойствами, такими как низкие теплопроводность и плотность, высокие температура плавления и пористость. Она используется в качестве «защитного порошка» для промежуточного ковша, предотвращает быстрое охлаждение стали и обеспечивает равномерное затвердевание в процессе литья.

Зола рисовой шелухи также применяется в качестве покрытия поверхности расплавленного металла в основном и промежуточном ковшах, которое служит очень хорошим теплоизолятором и не допускает быстрое охлаждение и окисление металла [10]. Также зола РШ находит применение в бумажной, резиновой, пластмассовой, текстильной, стекольной, фарфоровой промышленности.

1.2 Производство диоксида кремния из золы рисовой шелухи

Рисовая шелуха содержит в своей минеральной части значительное количество диоксида кремния, природа которого подробно излучилась в

некоторых работах [11, 12]. Согласно полученным результатам исследований, кремний образуется в процессе естественной эволюции рисовой шелухи, распределяясь в виде монокремниевой кислоты, которая перемещается к внешней оболочке шелухи, где она в результате испарения и концентрирования превращается в целлюлозо-кремнеземную мембрану. Диоксид кремния в рисовой шелухе отличается от других популярных видов кремнийсодержащего сырья (кварца, кристобалита и другие) тем, что он находится в аморфном состоянии, содержит меньшее количество примесей металлов и является химически более активным. В результате этого процесс получения кремния из рисовой шелухи требует меньших энергозатрат, по сравнению с получением из других источников сырья, переработка которых является сложным процессом, включающим дробление, растирание, обогащение с последующей очисткой от примесей.

Состав и свойства золы рисовой шелухи сильно зависят от условий сжигания, от сорта риса и места его выращивания. Варьированием условий окисления шелухи можно получить золу разного качества: высокоуглеродистую (черный цвет), низкоуглеродистую (серый цвет), или безуглеродистую (белый цвет). В зависимости от состава и свойств зола рисовой шелухи может применяться в различных областях промышленности. В фармацевтике [13] коллоидный диоксид кремния используется для стабилизации эмульсий, как тиксотропный агент, загуститель и суспендирующий гель в подготовке полутвердых продуктов, при этом его содержание в материале допускается от 0,5 до 20 % мас. В парфюмерии зола РШ используется в качестве наполнителя для зубных паст и кремов. В колоночной хроматографии аэрогель диоксида кремния применяется в качестве адсорбента [14].

Диоксид кремния из рисовой шелухи можно получить, используя один из следующих технологических приемов:

- Сжигание исходного сырья при оптимальных температурах до получения конечного продукта.
- Сжигание исходного сырья с последующим выщелачиванием SiO_2 из продукта сжигания.

- Удаление примесей из исходного сырья кислотами с последующим сжиганием остатка.
- Обработка исходного сырья щелочью с последующим осаждением диоксида кремния кислотами.

В работе [15] авторами описан способ получения нанодисперсного аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи путем выщелачивания исходного сырья с последующей термической обработкой. Рисовая шелуха обрабатывается раствором NaOH с концентрацией 20–60 % мас. при температуре 75–90 °С. Полученный раствор после фильтрации подвергается обработке соляной кислотой. Осаждённый твердый продукт прокаливается при температуре 550–600 °С в течение 30–60 минут и обрабатывается раствором NaOH такой же концентрации как на первом этапе, но при температуре 40–60 °С. Из полученного раствора Na_4SiO_4 диоксид кремния осаждают минеральной кислотой с последующим отделением, промывкой и сушкой. В результате авторы получили нанодисперсный аморфный диоксид кремния высокой чистоты, размер частиц которого не превышает 0,1 мкм, а размер пор варьирует в интервале 0,9–4,0 нм.

Способ получения аморфного диоксида кремния со степенью чистоты до 99,99 % и площадью удельной поверхности не менее 300 м²/г предложен в патенте [16]. Процесс получения заключается в следующем: исходное сырье (рисовая шелуха) подвергается обработке кислотой для удаления металлических примесей, затем промывается водой с последующим проведением процесса сушки. После этого рисовую шелуху подвергают пиролизу при недостаточном расходе воздуха и температурах от 200 до 500 °С. Образующийся остаток сжигается при температуре 500–700 °С в два этапа. Первый этап – предварительное сжигание, которое проводится с твердым инертным материалом до остаточного содержания углерода не более 10 % мас. Второй этап – окончательное сжигание осуществляется в противоточном реакторе в токе воздуха. Процесс получения является непрерывным, безотходным и

энергосберегающим. Вместе с тем необходимо отметить как недостаток многостадийность процесса.

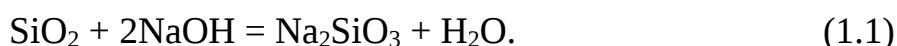
Как следует из описания к патенту [17] диоксид кремния был получен термическим пиролизом в два этапа. Рисовую шелуху после промывки водой или минеральной кислотой обугливают при температуре от 120 до 500 °С на воздухе. Полученный твердый продукт измельчают и сжигают в печи кипящего слоя при температурах 500–800 °С. Образуется аморфный диоксид кремния, который имеет площадь удельной поверхности до 370 м²/г и степень чистоты до 99,99 %, и может быть использован в качестве сорбента в хроматографии, как наполнитель для резины, в текстильной, бумажной промышленности, для производства пластмасс. Недостатки процесса заключаются в том, что процесс получения SiO₂ является многостадийным, включающим предварительный обжиг, измельчение, окислительный обжиг.

В работе [18] авторы опубликовали результаты исследований влияния температуры сгорания и эффективности кислотной обработки в производстве диоксида кремния из рисовой шелухи. С целью получения чистого кремнезема и ускорения процессов гидролиза и разложения органических компонентов выщелачивание рисовой шелухи 0,5М растворами соляной или серной кислот было проведено перед процессом сжигания в течение 30 минут. Материал после кислотного травления сжигают в муфельной печи при температурах 500, 600, 700, 800 и 900 °С в течение 2 часов. Результаты показали, что из всех образцов был получен аморфный кремнезем, средний размер частиц которого находится в диапазоне от 0,5 до 0,7 мкм. Повышение температуры от 500 до 900 °С оказывает незначительное влияние на эффективность процесса, особенно при температуре выше 600 °С. Площадь удельной поверхности по БЭТ полученного диоксида кремния в случае обработки раствором соляной кислоты была выше (218 м²/г), чем при обработке материала серной кислотой (209 м²/г). Продукт имеет потенциальное применение в качестве наполнителя в производстве пластмасс и резины.

Диоксид кремния из золы рисовой шелухи, состоящей из 61 % мас. SiO_2 и 36 % мас. углерода получают обработкой золы 1М раствором гидроксида натрия [19]. Из образовавшегося раствора силиката натрия под действием смеси соляной, лимонной или щавелевой кислот при pH, равном 4,0, формируется аквагель кремния. В результате его последующего промывания и высушивания образуется ксерогель диоксида кремния. К сожалению, в публикации не указаны характеристики полученного продукта.

В работе [20] авторы предложили получать аморфный диоксид кремния из золы рисовой шелухи, образовавшейся после термической обработки при 700 °С в течение 3–6 часов. Процесс получения осуществляется в 2 стадии.

1. На первой стадии кремнезем извлекается из золы в виде силиката натрия с использованием гидроксида натрия по реакции:



2. На второй стадии процесса проводится осаждение кремнезема из раствора силиката натрия серной кислотой по реакции:



Полученный наноразмерный диоксид кремния может применяться как добавка в полимеры для повышения прочности, гибкости и устойчивости к старению. Нанокремнезем, который имеет аморфную структуру, также может быть применен для увеличения прочности бетона [21, 22].

По данным, опубликованным в работе [23], автор выделил диоксид кремния из рисовой шелухи с использованием кавитационной активации, которая позволяет повысить реакционную способность рисовой шелухи в процессе получения диоксида кремния с большой дисперсностью.

На первой стадии рисовая шелуха подвергается кавитационной обработке в воде с использованием роторного гравитационного диспергатора при давлении 2500 атм, скорости вращения ротора 3000 об/час в течение 1 часа. После фильтрования полученный осадок подвергают сушке при комнатной температуре.

На второй стадии проводится пиролиз продукта при температурах 350–450 °С в течение 40–90 минут с образованием высокодисперсного

кремнеуглерода. Полученный материал может найти применение, по мнению автора, в качестве адсорбента для очистки воды. С целью получения высокодисперсного кремнезема материал подвергается дальнейшему обжигу при 580–650 °С в течение 30–40 минут. Полученный диоксид кремния имеет аморфную структуру с размером частиц от 1,7 до 8,3 нм и может найти применение в резиновой промышленности, в производстве загустителей смазочных материалов, красок, адсорбента в хроматографии.

Американские ученые предложили способ получения диоксида кремния и тепловой энергии из рисовой шелухи [24], который заключается в сжигание исходного сырья в вихревом потоке при температуре 600–800 °С в атмосфере окислительного газа. Смесь исходного сырья и воздуха тангенциально подается на вход в вихревую печь. Полученная зола выносится потоком в очиститель газа, где отделяется твердая фаза. Недостаток этого способа заключается в трудности реализации оптимального температурного режима сжигания из-за низкой теплотворной способности и высокой зольности сырья. Вместе с тем указывается, что полученный диоксид кремния имеет однородный состав, а процесс обеспечивает воспроизводимое качество материала.

В патенте РФ [25] предложен способ получения ультрадисперсного аморфного или нанокристаллического диоксида кремния. Особенность способа заключается в том, что процесс сушки проводится в электромагнитном поле сверхвысокочастотного диапазона (СВЧ-печь), что разрыхляет пористую структуру РШ за счет быстрого испарения воды из пор. Это облегчает дальнейший процесс измельчения диоксида кремния. Рисовую шелуху после промывки, кислотного травления и сушки в СВЧ-печи подвергают предварительному обжигу при температуре 520–570 °С. Полученный продукт измельчают и подвергают окислительному обжигу, который проводят в динамическом режиме, созданном турбулентным потоком воздуха, или в статическом режиме сжигания в ламинарном потоке воздуха. Окислительный обжиг в динамическом режиме позволяет получить ультрадисперсный аморфный диоксид кремния с размером частиц 10–60 нм; окислительный обжиг в

статическом режиме – ультрадисперсный нанокристаллический диоксид кремния с размерами частиц 20–40 нм.

Предлагаемый метод имеет следующие недостатки: процесс является циклическим и многостадийным, создание ламинарного потока трудно осуществимо на практике.

В изобретении [26] описан способ получения диоксида кремния контролируемого качества из кремнийсодержащего растительного сырья. Процесс заключается в двухстадийном сжигании: предварительном и окислительном, которые последовательно проводятся в одном технологическом объеме. Особенности изобретения заключаются в непрерывности процесса сжигания. Установка состоит из двух вертикальных печей, последовательно соединенных друг с другом, как показано на рисунке 1.1.

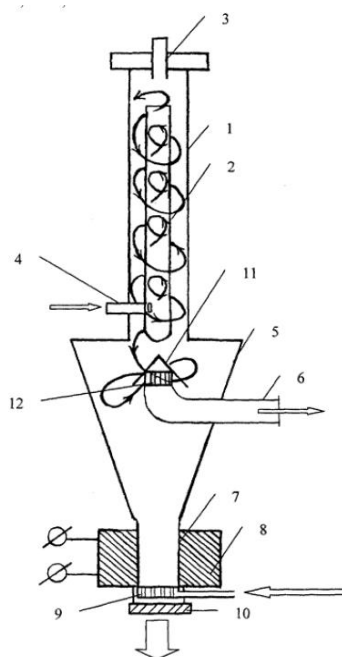


Рисунок 1.1 – Установка для получения диоксида кремния из кремнийсодержащего растительного сырья

- 1, 7 – цилиндрические печи; 2, 3 – трубы для ввода исходного сырья;
 4 – тубы для подачи окислительного газа-теплоносителя; 5 – сепарационный узел; 6 – устройство для вывода газообразных продуктов; 8 – внешний нагрев;
 9 – устройство для подачи окислительного газа; 10 – разгрузочное устройство;
 11 – зонтичная крышка; 12 – сепарирующие лопасти

Предварительное сжигание осуществляется в печи 1 при температуре от 200 до 600 °С, которая имеет цилиндрическую форму, снабженную в верхней части патрубком 3 для загрузки сырья. Внутри печи 1 установлена центральная труба 2, соосно соединенная с печью 1 через сепарационный узел 5, в котором протекает процесс разделения твердой и газовой фаз, образованных на стадии предварительного сжигания в печи 1. В нижней части трубы имеется патрубок для тангенциальной подачи окислительного газа-теплоносителя. Окислительный обжиг происходит в центральной трубе 2 при температурах 500–800 °С для получения аморфного диоксида кремния, или при 800–1000 °С для получения кристаллического диоксида кремния, которая снабжена внешним нагревателем для поддержания необходимой температуры. Сепарационный узел 5 снабжен патрубком 6 для вывода газообразных продуктов. Окислительный газ подается в печь 2 через устройство 9 со скоростью, обеспечивающей режим фильтрующего слоя.

С помощью данного способа можно получить диоксид кремния высокой чистоты (до 99,99%), значением площади удельной поверхности от 1,1 до 300 м²/г, и размером частиц в диапазоне 0,01–100 мкм. Для производства диоксида кремния высокой чистотой исходное сырье подвергают промывке и кислотному травлению до термической обработки.

Из анализа литературных источников следует, что существует большое разнообразие методов получения диоксида кремния из рисовой шелухи. Они различаются между собой путями реализации процесса, а также конструкциями используемых печей и другого технологического оборудования, но все они основаны на двух главных принципах.

1. Предварительная обработка исходного сырья (рисовой шелухи или золы рисовой шелухи) с последующим проведением термоокислительной деструкции (ТОД) с целью удаления органической составляющей. Предварительная обработка РШ проводится водой для удаления механических примесей или водой и растворами минеральных кислот для удаления механических примесей и примесей металлов, загрязняющих готовый продукт. Термическая обработка

осуществляется преимущественно при одностадийном сжигании материала в атмосфере воздуха или кислорода.

При одностадийном режиме ТОД рисовую шелуху сжигают до конечной температуры в одну стадию: до 850 °С для получения диоксида кремния аморфной структуры, или выше 850, но не более 1200 °С, с целью получения кристаллического диоксида кремния.

Реже процесс обработки РШ проводится в два этапа. На первом осуществляется предварительный обжиг сырья для удаления большей части органической составляющей. Температура процесса обычно составляет от 250 до 350 °С. При этих температурах все лабильные органические вещества удаляются из РШ. На втором этапе проводится процесс ТОД, с помощью которого можно удалить остаточный углерод. Следует отметить, что использование двухстадийного сжигания позволяет снизить энергозатраты на втором этапе в два раза. Вместе с тем конструкции оборудования становятся более сложными. Этот принцип обработки использован, например, в следующих работах [16, 17].

2. Предварительная обработка для удаления механических примесей с последующим проведением химических реакций с целью преобразования кремнийсодержащей части РШ в промежуточные химические соединения кремния. Обычно в качестве экстрагирующего агента используются гидроксиды щелочных металлов. Полученный экстракт обрабатывается кислотой, в результате чего осаждается диоксид кремния, который подвергается сушке и прокаливанию. В зависимости от направления использования и требований к степени чистоты конечного продукта, процесс обработки завершается или продолжается, чтобы получить более чистый продукт. Этот принцип использован, например, в работе [15].

Таким образом, с одной стороны, использование вышеуказанных методов обработки РШ позволяет получать диоксид кремния различной степени чистоты с размерами частиц в широком диапазоне, что расширяет области его применения. С другой стороны, при реализации указанных способов не используется углеродсодержащая составляющая шелухи, которая потенциально может служить

источником для производства ценных востребованных продуктов. Шелуху тривиально сжигают для обеспечения необходимой температуры процессов ТОД. К сожалению, описанные методы обладают существенным недостатком: в них не уделено внимания утилизации канцерогенных и ядовитых составляющих отходящих газов, которые могут создавать серьезную экологическую проблему.

1.3 Производство активированного угля из рисовой шелухи

Активированный уголь может быть получен из рисовой шелухи двумя путями: парогазовой или химической активацией. По сравнению с парогазовой, химическая активация имеет два основных преимущества: низкая температура активации и более высокий выход продукта [27]. Активированный уголь также получается в двухстадийном процессе, который комбинирует химическую и парогазовую активацию для получения продукта с требуемым качеством и характеристиками. Общая схема производства активированного угля из рисовой шелухи представлена на рисунке 1.2.

1.3.1 Процесс парогазовой активации

Парогазовая активация часто используется для активации материалов, имеющих большое содержание углерода и минимальное содержание нелетучих и токсичных соединений. При активации материалов, которые обладают большим содержанием кислорода и водорода, материал предварительно подвергают карбонизации для повышения содержания углерода и создания предварительной пористой структуры для последующей стадии активации.

При парогазовой активации, то есть термообработке углеродосодержащих материалов окислительными агентами, часть углерода удаляется с летучими газами из углеродной матрицы, развивая площадь поверхности. В качестве активаторов часто используют такие окислительные газы как диоксид углерода, водяной пар, воздух и кислород. Константа скорости реакции углерода с активирующим агентом возрастает в ряду: диоксид углерода – водяной пар – кислород.

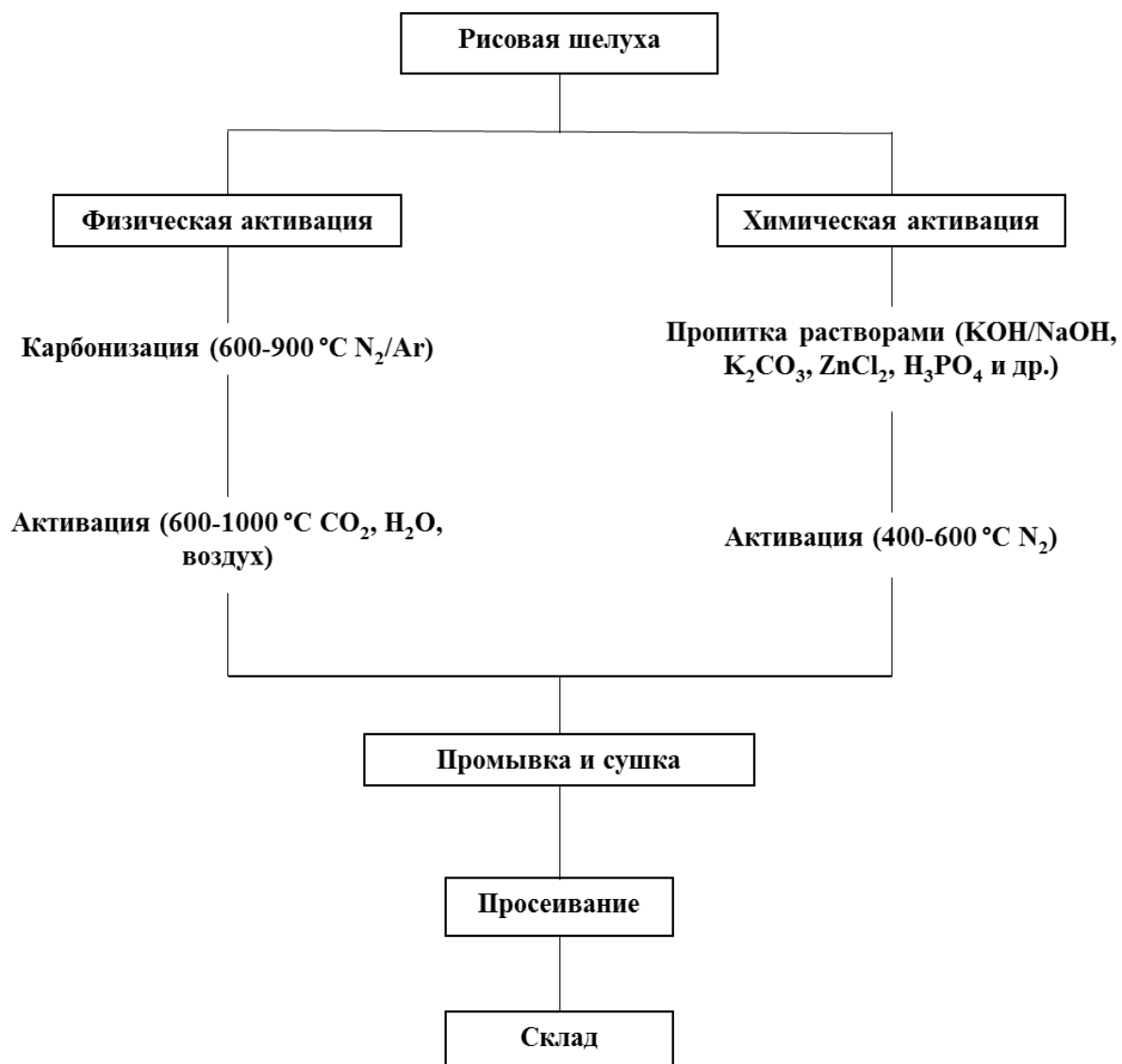


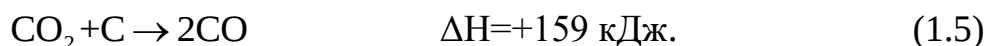
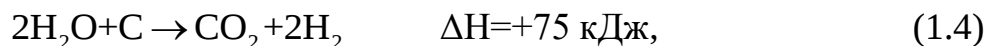
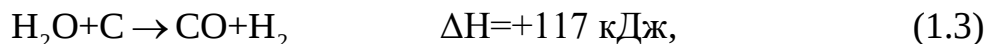
Рисунок 1.2 – Принципиальная схема производства активированного угля из шелухи риса

Энергия активации составляет 279, 168, 117 кДж/моль, соответственно [28]. Температура активации при использовании диоксида углерода поддерживается в интервале 850–900 °С, при использовании водяного пара - 650–700 °С и при использовании кислорода - 350–450 °С.

Кислород воздуха, а тем более чистый кислород, обладая интенсивной окислительной способностью, активно реагирует с углеродной фазой даже при низких температурах. Полученный активный уголь имеет низкую площадь удельной поверхности и преимущественно содержит макропоры, так как более

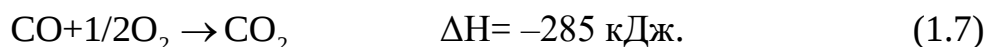
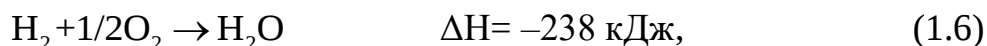
узкие поры не успевают развиваться. Поэтому кислород и воздух для активации реже применяются в промышленности, чем диоксид углерода и водяной пар.

Процесс парогазовой активации материала диоксидом углерода и водяным паром описывается следующими уравнениями реакций:



Вышеуказанные реакции являются эндотермическими. Коэффициент теплообмена между углеродом и активирующим газом (паром) является важным параметром в процессе эффективной активации. Для обеспечения хорошего теплообмена, процесс активации рекомендуется проводить во вращающихся печах или в печах кипящего слоя.

Теплообмен можно значительно увеличить путем сжигания образовавшихся при активации газов по реакциям:



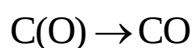
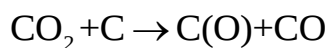
Оксид углерода и водород замедляют скорость активации, блокируя доступ активирующих газов к центру углеродной матрицы, что отрицательно сказывается на эффективности процесса. Вместе с тем при окислении оксида углерода и водорода образуются диоксид углерода и водяной пар, являющиеся необходимыми исходными реагентами в процессе активации (положительный эффект).

Для изучения взаимодействия углерода с диоксидом углерода предложены два механизма [29].

Механизм 1:



Механизм 2:



По механизму 1 диоксид углерода вначале реагирует с углеродом с образованием поверхностных оксидов $C(O)$, затем эти поверхностные оксиды превращаются в моноксид углерода, который может быть накоплен на поверхности углерода по реакции (1.9), что замедляет процесс активации. Механизм 2 отличается от механизма 1 тем, что CO удаляется с поверхности с отходящими газами.

При активации водяным паром процесс может контролироваться в большей или меньшей степени путем изменения скорости следующих процессов: массопередача через газовую пленку (окружающую среду), диффузия в порах и реакция активации на поверхности пор. В интервалах низких температур на скорость реакции влияет преимущественно химическая активность твердого материала, а при средних и высоких температурах скорость контролируется содержанием водяного пара в смеси с углем.

Популярными видами сырья, используемыми при парогазовой активации, являются растительная биомасса (древесина и ее отходы, шелуха риса, косточки плодов), полимеры, трудно перерабатываемые нефтепродукты, ископаемые угли, торф.

В исследованиях [30, 31] в качестве сырья для производства активированного угля были использованы кукурузные початки. Активация проводилась с использованием диоксида углерода при температуре 800–900 °С, времени активации 20–120 минут и степени обжига 1–71%. В результате авторы получили активированный уголь со значением площади удельной поверхности от 405 до 1705 м²/г. Объем микропор занимает больше 50 % от суммарного значения объема.

Диоксид углерода также используют для активации других типов биомассы, таких как отход производства кофе [32–34], оливковые косточки [35], скорлупа миндаля [36], скорлупа кокосовых орехов [37] и другие. Рекомендуемая температура активации с использованием диоксида углерода 800–900 °С. Время активации и прочность полученного угля зависят от свойств исходного сырья –

чем больше размер кусков и плотность материала, тем дольше нужно проводить процесс активации.

Получение активированного угля путем парогазовой активации карбонизированной рисовой шелухи освещено в работах [38]. По данным исследований, представленных в работе [38], активированный уголь был получен путем активации продуктов карбонизации рисовой шелухи диоксидом углерода, водяным паром или влажным диоксидом углерода. Рисовая шелуха подвергалась промывке деионизированной водой с последующей карбонизацией при 900 °С в атмосфере азота в течение 5 часов, затем карбонизат обрабатывался озоном. Результаты показали, что во всех случаях озонирование перед активацией позволяет получить активированный уголь с площадью удельной поверхности больше, чем необработанные образцы. Максимальное значение площади удельной поверхности достигло 417 м²/г при активации влажным диоксидом углерода.

В работе [39] карбонизированная рисовая шелуха подвергалась выщелачиванию карбонатом натрия для отделения диоксида кремния. Углеродный продукт, полученный после выделения диоксида кремния из карбонизата, активировали с использованием диоксида углерода и водяного пара при 800 °С. В результате получили активированный уголь с площадью удельной поверхности 1514 и 1365 м²/г, соответственно.

В таблице 1.3 приведены результаты по парогазовой активации некоторых видов растительного сырья. Из таблицы 1.3 следует, что на процесс активации оказывают влияние различные параметры: температура пиролиза и активации, время выдержки, природа активатора. В зависимости от изменения этих параметров удастся получить активированный уголь с площадью удельной поверхности от 250 до 2000 м²/г. Вместе с тем видно, что результаты, представленные разными авторами, часто не согласуются между собой. Причина видится, прежде всего, в отсутствии согласованных и воспроизводимых условий процессов, а также в использовании различных видов сырья для их проведения.

Таблица 1.3 – Результаты парогазовой активации некоторых видов растительного сырья

Материал	Температура пиролиза, °С	Время пиролиза, час	Активирующий агент	Оптимальные условия активации				Источник
				Температура, °С	Время, час	$S_{уд}$, м ² /г	Йодное число, мг/г	
Пекан (оболочки)	700	1	Водяной пар	900	6	917	-	[40]
Скорлупа арахиса	750	2	Водяной пар	800	12	478	-	[41]
Початки кукурузы	500	2	Водяной пар	700	2	786	-	[42]
Скорлупа миндаля	-	-	Водяной пар	800	1	998	-	[43]
Шелуха риса	700	0,5	Водяной пар	750	1	244	-	[44]
Рисовые отруби	850	1	CO ₂	850	1,5	260	150	[45]
Косточка оливки	850	1	Водяной пар	850	2	680	-	[46]
Оливковый жмых	500	-	Водяной пар	900	0,75	1106	500	[47]
Скорлупа миндаля	400	1	CO ₂	800	3	1138	-	[48]
Стебли хлопчатника	-	-	CO ₂	850	0,5	2053	-	[49]
Оливковые зерна	800	0,75	Водяной пар+CO ₂	970	2,5	1200	-	[50]

1.3.2 Процесс химической активации

Химическая активация – одношаговый метод получения пористых материалов. Процесс активации включает пропитку исходного сырья активирующим агентом, которая может длиться до 24 часов, в зависимости от исходного сырья, используемых активаторов и последующих процессов прокаливания.

Химические активаторы помогают развивать пористую структуру активированного угля путем дегидратации и разложения прекурсоров. Смесь исходного сырья и активирующего агента подвергают термической обработке при температурах, как правило, ниже, чем в случае парогазовой активации. На проведение химической активации требуется меньше времени, выход по активированному углю выше. Недостатком химической активации является необходимость проведения процесса очистки полученных углей от остатков химических активаторов путем водной промывки или комбинации промывки водой и растворами минеральных кислот.

В качестве активаторов часто используются оксиды, гидроксиды и карбонаты щелочных металлов (NaOH , KOH , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Na_2O , K_2O) или агенты-катализаторы кислотно-восстановительной природы, такие как фосфорная кислота (H_3PO_4), хлорид цинка (ZnCl_2). Реже применяются некоторые другие активирующие агенты: сульфид калия (K_2S), хлориды алюминия (AlCl_3), железа (FeCl_3), цинка (ZnCl_2) и другие [51].

В результате проведенной авторами работы [52] был получен активированный уголь термической обработкой рисовой шелухи с гидроксидом калия и карбонатом калия в микроволновой печи. Высушенный образец шелухи был карбонизирован при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в токе чистого азота. Продукт обрабатывался растворами KOH и K_2CO_3 при массовом соотношении пропитки KOH /уголь (или K_2CO_3 /уголь) 1:0,75. Этап активации проводился в трубчатом стеклянном реакторе с СВЧ-нагревом мощностью 600 Вт при времени облучения 7 минут. Активированный уголь промывался деионизированной водой и 0,1 н соляной кислотой до значения pH

промывного раствора, равного 6–7. В результате авторы получили активированный уголь с площадью удельной поверхности 752 и 1165 м²/г при активации КОН и K₂CO₃, соответственно. Объем микропор занимает больше 50 % от суммарного объема. По мнению авторов, полученный активированный уголь можно использовать в качестве катализатора.

В работе [53] предложен механизм активации угля гидроксидом калия, который основан на следующей реакции:



Карбонат калия, образовавшийся на этапе активации, диффундирует во внутреннюю структуру углеродной матрицы, расширяет существующие поры и создает новые поры за счет образования газовой фазы по следующим реакциям:



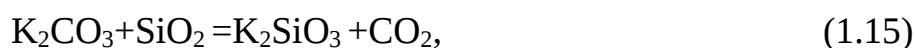
К недостаткам метода следует отнести необходимость использования внешнего источника энергии для проведения процесса, потребление в большом количестве чистого азота; не утилизируется значительное количество диоксида кремния.

Получить активированный уголь с развитой мезопористой структурой из шелухи риса по трехстадийной процедуре удалось авторам работы [54]. На первой стадии рисовая шелуха подвергалась карбонизации в реакторе с кипящим слоем катализатора при 450–600 °С или пиролизу в атмосфере азота при 400–700 °С. Карбонизированный при указанных условиях продукт представляет собой углеродно-силикатный композиционный материал (C/SiO₂), содержащий кремнезем, количество которого зависит от режимов предварительной карбонизации. Для отделения диоксида кремния композиционный материал смешивался с эквимольной смесью порошкообразных K₂CO₃ и Na₂CO₃ с последующим выщелачиванием и прогревом в атмосфере азота при температурах выше температуры плавления

смеси карбонатов (750–1000 °С). Использование смеси карбонатов позволяет снизить температуру плавления, по сравнению с индивидуальными карбонатами.

В работе не использовали воду для растворения карбонатов, чтобы избежать гидролиза с возможным образованием щелочей, применение которых приводит к образованию микропористых углей. Полученные угли имеют площадь удельной поверхности до 1676 м²/г и общий объем пор до 1,54 см³/г, более 80 % из которого приходится на мезопоры.

Пористость полученного угля развивалась путем взаимодействия между карбонатами калия и натрия, диоксидом кремния и углеродом, которое описывается соответствующими реакциями. На примере использования карбоната калия можно записать:



Реакция (1.17) между карбонатом калия и углеродом наиболее интенсивно протекает в интервале температур 700–950 °С, что наглядно иллюстрирует рисунок 1.3.

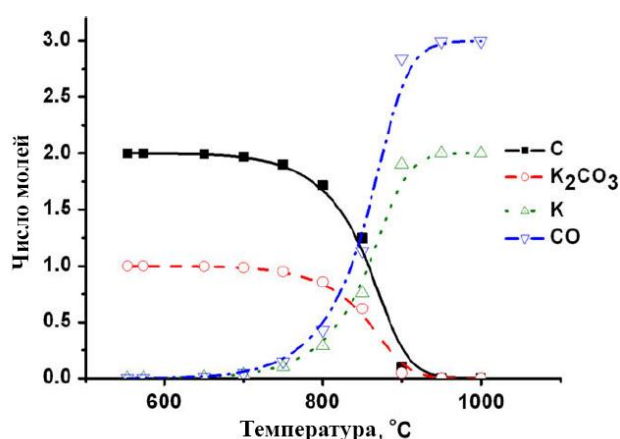


Рисунок 1.3 – Зависимость изменения числа молей реагентов и продуктов в реакции карбоната калия с углеродом от температуры

К недостаткам следует отнести необходимость использования катализатора при карбонизации, который повышает финансовые расходы на процесс, а также обуславливает необходимость применения внешнего источника энергии для карбонизации. Не утилизируется значительное количество диоксида кремния.

Активированные угли, полученные из рисовой шелухи путем активации с помощью H_3PO_4 , были апробированы для удаления различных загрязнителей [55–57], однако информация о свойствах этих углей предоставлена недостаточно. Мезопористые угли с относительно низкой площадью удельной поверхности и общим объемом пор были получены из рисовой шелухи в двухэтапном процессе (предварительная карбонизация с последующим активированием H_3PO_4 в температурном диапазоне 700–900 °C) [58].

Активированный уголь с площадью удельной поверхности по БЭТ 874 м²/г и общим объемом пор, равным 0,713 см³/г, был также получен из рисовой шелухи путем активации H_3PO_4 [59].

В работе [60] опубликованы данные по получению активированного угля из рисовой шелухи методом активации с фосфорной кислотой в одностадийном процессе. Активация проводилась в интервале температур 170–450 °C. Представленные результаты показали, что пористость незначительно развивалась в интервале температур ниже 300 °C и резко возрастала с увеличением температуры от 300 до 400 °C. Содержание золы при увеличении температуры от 170 до 300 °C в начале снижалось с 21,03 до 4,89 % мас., затем возрастало до 8,72 % мас. при температуре 450 °C. С увеличением температуры от 300 до 350 °C концентрация кислотных поверхностных групп уменьшилась, а при температуре выше 350 °C, изменение их количества было незначительным. Образец с бимодальной пористой структурой (поры < 1 нм и поры > 1 нм) и максимальным значение площади удельной поверхности (1295 м²/г) был получен при 450 °C. К сожалению, в работе отсутствуют сведения о концентрации использованной

кислоты и времени активации, а также о причинах снижения зольности продукта при прогреве.

Авторы работы [57] предложили способ и исследовали процесс получения активированного угля карбонизацией рисовой шелухи с использованием комбинированной пропитки растворами фосфорной кислоты и гидроксида натрия. Результаты показали, что можно получить активированный уголь, адсорбционная способность которого сравнима с коммерческим продуктом карбонизации рисовой шелухи при 500 °С, предварительно обработанной фосфорной кислотой. Вместе с тем в работе отсутствуют сведения о характеристиках пористой структуры полученного угля.

Авторами работы [61] рисовая шелуха и сахарный тростник были пропитаны хлоридом цинка и карбонизированы при температуре 700 °С в течении 30 минут. В результате получили активированный уголь с площадью удельной поверхности 811 и 984 м²/г, соответственно. Пористая структура продукта представлена преимущественно микропорами и, по утверждению авторов, материал является хорошим адсорбентом для фенола. Степень удаления фенола может достигнуть 80 % в течении 4 час при равновесии. Кроме фенола полученный активированный уголь является эффективным адсорбентом для удаления мышьяка и гуминовых кислот из воды.

В таблице 1.4 представлены характеристики активных углей (площадь удельной поверхности по БЭТ ($S_{уд}$), общий объем пор (V_{Σ}), средний диаметр пор (d), объемная плотность, зольность и выход), после активации, полученных из рисовой шелухи путем химической активации с различными активирующими агентами. Из таблицы 1.4 следует, что наибольшими значениями $S_{уд}$ и V_{Σ} характеризуются угли, полученные с использованием щелочных активаторов (NaOH, Na₂CO₃, K₂CO₃). При этом температура активации не превышает 750 °С, а выход активированного угля варьирует в интервале 32–37 % мас.

Таблица 1.4 – Характеристики активированного угля, полученного из рисовой шелухи методом химической активации

Температура активации, °C	Активатор	Sуд, м ² /г	V _Σ , см ³ /г	d, нм	Плотность, г/см ³	Содержание золы, %мас.	Выход угля, % мас.	Источник
650	KOH	280	0,206	-	0,328	42,6	33,40	[62]
600	CaCl ₂	171	-	-	0,504	40,5	-	[63]
200	HNO ₃ +K ₂ CO ₃	542		1076				[64]
900	H ₃ PO ₄	438,90	0,387	35,28			37,69	[58]
700	ZnCl ₂	750	0,380	2,04		25,7	17,70	[65]
650	ZnCl ₂	180,50	2,700	31,58				[66]
900	H ₃ PO ₄	420		3,528	0,405		37,68	[67]
300	HNO ₃	17		51,30				[68]
750	NaOH	2952	1,880	2,95	-	-	-	[69]
750	Na ₂ CO ₃	600	0,286	-	-	9,7	-	[69]
750	K ₂ CO ₃	1100	0,536	-	-	6,2	-	[68]
500	H ₃ PO ₄	352	0,416	2,36		3,3	33	[56]

Кроме рисовой шелухи активированный уголь с использованием химической активации также получают из других видов растительного сырья. При этом в качестве активирующих агентов используются уже рассмотренные химические соединения. Характеристики продуктов приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Характеристики активированных углей, полученных из различных видов сырья, путем химической активации

Материал	Активирующий агент	Среда	Оптимальные условия активации				Источник
			Температура, °C	Время, час	Отношение сырье/активатор	$S_{уд}$, м ² /г	
Пекан (оболочки)	H ₃ PO ₄	N ₂	450	1	-	1250	[70]
Лесной орех	ZnCl ₂	N ₂	750	10	-	793	[71]
Кукурузные початки	KOH	N ₂	550	1	2	1320	[72]
Скорлупа миндаля	H ₃ PO ₄	Air	450	1	-	1340	[73]
Кокосовый орех	NaOH	N ₂	700	1,5	3	2825	[74]
Пальмовые оболочки	K ₂ CO ₃	N ₂	800	2	1	1170	[75]
Сахарный тростник	ZnCl ₂	N ₂	700	1,5	3	1826	[76]
Скорлупа ореха	ZnCl ₂	Вакуум	450	1	2	1800	[77]

Сравнивая характеристики активированных углей, полученных методом парогазовой (таблица 1.3) и химической (таблица 1.4) активации, можно констатировать, что с использованием в качестве активаторов химических реагентов получают угли с более высокой площадью удельной поверхности.

Недостатками вышеуказанных методов переработки рисовой шелухи является отдельное получение или активированного угля, или диоксида кремния. Так, например, в методах, где перерабатывают рисовую шелуху в активированный уголь, значительное количество диоксида кремния часто не

утилизируется или не указываются пути его дальнейшей обработки. В работах, где конечным продуктом является диоксид кремния, углеродсодержащая часть рисовой шелухи полностью сжигается, что не только обостряет экологическую проблему, но и снижает экономическую эффективность переработки рисовой шелухи.

1.4 Комплексная переработка рисовой шелухи

Перспективным направлением переработки рисовой шелухи в товарные продукты является одновременное использование минеральной части (кремния) и углеродсодержащей части. По этим направлениям ведутся исследования [78–82] с целью наметить оптимальные пути получения диоксида кремния и активированного угля с варьируемыми свойствами и характеристиками.

По данным, приведенным в работе [78], шелуху риса подвергают промывке и сушке с последующей карбонизацией при температуре от 550 до 700 °С при различных временных интервалах (при температуре карбонизации ниже 500 °С РШ не полностью карбонизирована). Полученный карбонизат пропитывают растворами с различными активирующими агентами, такими как гидроксид натрия, хлорид цинка, фосфорная кислота при 60 °С в течение 1 часа с последующим фильтрованием. Твердый продукт после фильтрации активируют при температуре от 700 до 900 °С в течение 2 часов. Фильтрат, содержащий активирующий агент, обрабатывают серной кислотой при комнатной температуре для получения диоксида кремния. Предлагаемая технология иллюстрируется схемой, приведенной на рисунке 1.4.

Во избежание выделения большего количества дыма, в случае проведения карбонизации непосредственно в печи, рисовую шелуху предварительно сжигают с помощью «горелки Бунзена» до получения твердого продукта черного цвета. Затем подвергают сжиганию в электрической печи при контролируемых температурах.

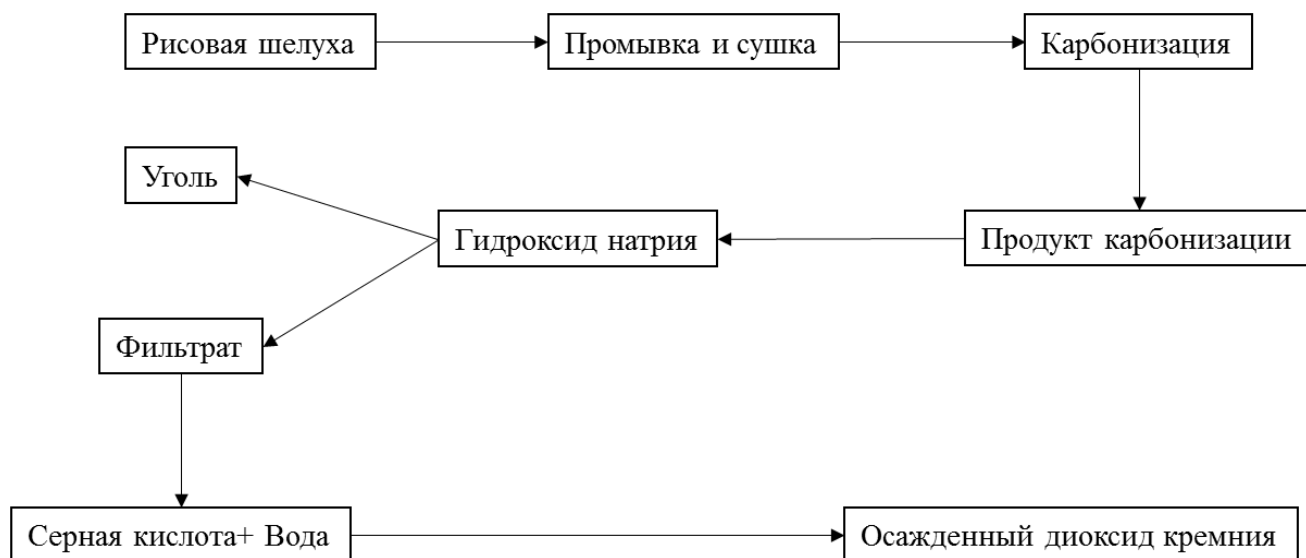


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема переработки рисовой шелухи с получением диоксида кремния и активированного угля

В результате авторы получили два товарных продукта – активированный уголь и диоксид кремния. Активированный уголь может быть использован в качестве сорбента в очистке сточных вод для удаления органических соединений. Диоксид кремния используется как составная часть строительного материала. В аморфном виде он применяется как осушитель, адсорбент, катализатор и т. д. В стекловидной форме он используется при изготовлении оптических элементов и стеклянных проводов; он также применяется в качестве основного материала для стекольной, керамической и огнеупорной промышленности.

К сожалению, в работе отсутствует информация о характеристиках активированных углей, а также пути утилизации отходящих газов на стадии карбонизации, которые обостряют проблему загрязнения окружающей среды.

В описании работы [79] указано, что золу рисовой шелухи сначала обрабатывают кислотой для удаления минеральной составляющей, а затем подвергают выщелачиванию карбонатом натрия с концентрацией 25 % мас. в течение 4 часов при соотношении щелочь/зола 6:1 для выделения диоксида кремния. Степень выщелачивания составляет 84,57 %. Фильтрат

используется для получения порошкообразного диоксида кремния методом осаждения газообразным диоксидом углерода. Твердый остаток применяется для получения активированного угля активацией с КОН, содержащего микро- и мезопоры. Максимальное значение площади удельной поверхности и объема пор составило 1936,6 м²/г и 1,2 см³/г, соответственно.

Для проведения исследований использовали золу рисовой шелухи, которая состоит из 66,12 % мас. диоксида кремния и 29,0 % мас. углерода, являющейся отходом после сжигания РШ с целью получения электрической энергии, при этом большая часть углеродсодержащих составляющих рисовой шелухи выгорела при получении тепловой энергии на ТЭЦ. Такой способ не эффективен с точки зрения получения активированного угля. В работе не указано влияние времени активации, которое является важным параметром в данном процессе. Концентрация кислоты для промывки не известна.

В работе [80] был предложен метод получения активированного угля и диоксида кремния в одной технологической линии, схема которой показана на рисунке 1.5.

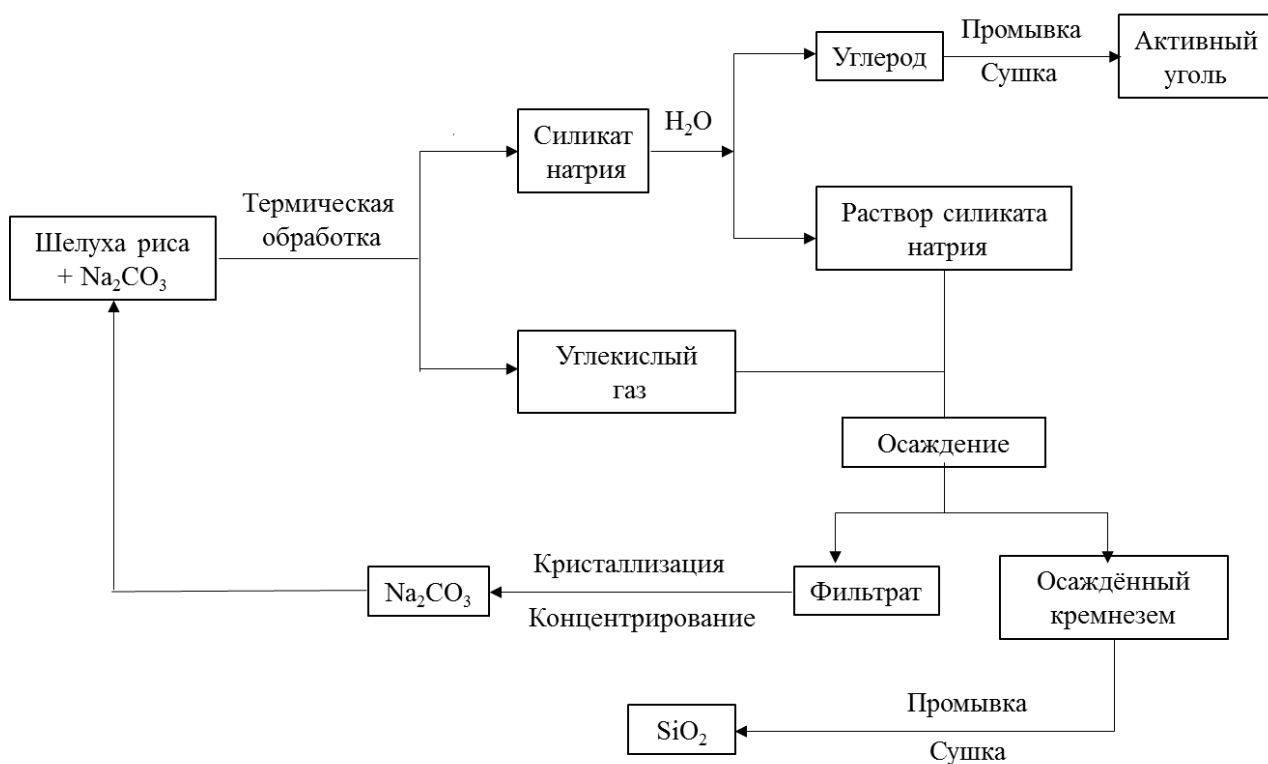


Рисунок 1.5 – Принципиальная схема производства активированного угля и диоксида кремния из рисовой шелухи

Особенности работы заключаются в утилизации диоксида углерода, образующегося на стадии термической обработки и использовании его для осаждения диоксида кремния, а также в регенерации карбоната натрия для повторного применения. Согласно предложенному методу, авторы получили активированный уголь с площадью удельной поверхности $570 \text{ м}^2/\text{г}$. Степень выщелачивания диоксида кремния составила 72–98 %. Диоксид кремния имеет размер частиц в интервале 40–50 нм. Степень регенерации карбоната натрия достигла 92,95 %.

К сожалению, в работе не были показаны характеристики пористой структуры диоксида кремния (площадь удельной поверхности, объем пор), выход и чистота полученного активированного угля также не известны. Кроме того, продукты термической обработки состоят не только из диоксида углерода, что вызывает трудности в реализации при компремировании и хранении газа в стальной емкости.

В работе [81] авторы описывают получение активированного угля и диоксида кремния из шелухи риса по двум различным схемам. Результаты исследования показали, что для производства активированного угля из рисовой шелухи, пропитанной раствором NaOH, с использованием процесса пиролиза оптимальная температура составила $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Комбинированная схема производства активированного угля и диоксида кремния, предложенная исследователями, состоит из большого количества стадий. Вместе с тем информация о пористой структуре полученных активных углей и диоксида кремния, а также условия их получения не освещены. Выход по активированному углю и степень чистоты полученного продукта также не приводятся.

В результате исследований [82] из рисовой шелухи методом карбонизации исходного сырья в печи кипящего слоя получен углерод-кремнеземный материал со значениями площади удельной поверхности до $246 \text{ м}^2/\text{г}$. Карбонизацию авторы рекомендуют проводить при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Характеристики углерод-кремнеземных нанокompозитов, полученных карбонизацией рисовой шелухи в реакторе кипящего слоя

Температура карбонизации, °С	$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V_{μ} , см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	Зольность, % мас.	Выход, % мас.
450	32	0,04	0	5,3	35	56
500	176	0,15	0,03	2,6	56	35
550	246	0,21	0,05	2,6	69	28
600	233	0,22	0,04	2,8	76	26

Из данных таблицы 1.6 следует, что полученный карбонизат характеризуется невысокими значениями $S_{уд}$, V_{Σ} и значительным содержанием диоксида кремния. Выход продукта составляет менее 50 %.

Дальнейшая активация полученного углерод-кремнеземного материала с карбонатами калия и натрия позволяет получить углеродные материалы со значением площади удельной поверхности до 1581 м²/г, которые обладают преимущественно мезопористой структурой (таблица 1.7).

Из таблицы 1.7 видно, что карбонаты являются эффективным выщелачивающим реагентом, так как, даже при 750 °С, содержание кремнезёмной части существенно уменьшается до 1,5–4,5 % мас. Оптимальная температура активации, по данным авторов, составляет 900 °С.

Для получения микропористых углеродных материалов была проведена активация углерод-кремнезёмного материала с использованием растворов гидроксидов калия и натрия. В результате автор получил углеродный материал с площадью удельной поверхности до 3400 м²/г, что является близко к предельным значениям для углеродных материалов.

Таблица 1.7 – Характеристики мезопористых углеродных материалов, полученных при обработке углерод-кремнеземного композита карбонатом натрия и калия.

Образец*	T, °C	$S_{уд}/ S_{мезо},$ м ² /г	$V_{\Sigma}/ V_{мезо},$ см ³ /г	Доля мезопор, отн. ед.	Зольность, %
ME K5075KN4	750	1190/535	1,11/0,80	0,72	1,4
ME K5080KN4	800	1485/668	1,36/0,97	0,71	2,4
ME K5085KN4	850	1447/979	1,24/0,89	0,72	4,5
ME K5090KN4	900	1581/935	1,44/1,09	0,76	2,0
ME K5095KN4	950	776/440	0,88/0,69	0,78	1,8
ME K50100KN4	1000	652/454	0,84/0,71	0,85	2,3

*Расшифровка маркировки образцов: К – углерод-кремнеземный материал, полученный карбонизацией; 50 – температура карбонизации, равная 500 °C; 75 – температура активации, равная 750 °C; KN4-использование активирующей смеси K₂CO₃ и Na₂CO₃ с соотношением активатор/материал, равном 4:1.

Вышеописанным методом возможно получать углерод-кремнеземные нанокompозиты или углеродные материалы с развитой пористой структурой, но при этом необходимо проводить измельчение исходного сырья (РШ) перед карбонизацией, что вызывает трудности при реализации в больших масштабах в связи с абразивными свойствами рисовой шелухи. Применение катализатора и внешнего источника теплоты, с одной стороны, ускоряет процесс карбонизации, с другой, повышает стоимость конечного продукта и усложняет конструкцию печи для карбонизации. Высокое соотношение активатор/уголь экономически не обосновано и перегружает схему производства.

1.5 Применение активированного угля

Активированный уголь является старейшим адсорбентом, который отличается большими значениями поверхности, контролируемой поровой структурой, термостабильностью и низкой кислотной/основной реактивностью. Активированный уголь является эффективным материалом для удаления различных неорганических [83, 84] и органических [85, 86] загрязняющих веществ, растворенных в водной среде, или из газовой фазы.

Адсорбционная очистка активированным углем признана в качестве эффективного средства для снижения органических химических веществ, хлора, тяжелых металлов, жидких отходов [87]. Для получения активированного угля используются популярные источники сырья, такие как каменный уголь [88–90], древесные отходы [91–93], скорлупа кокосового ореха [94–96], торф [97–99], петролеум [100–102], и полимеры [103, 104]. Несмотря на широкое использование в процессе адсорбции, самой большой проблемой при применении активированного угля в промышленном масштабе является его высокая стоимость и трудность в регенерации адсорбентов. В связи с этим возникает необходимость поиска новых возобновляемых и недорогих материалов, как альтернативы адсорбентам в решении проблемы загрязнения воды, утилизации отходящих газов различных технологических процессов.

Производство электродов для аккумуляторов и конденсаторов

В природе пористые угли встречаются часто в аморфном виде. Наличие sp^2 -гибридизации атомных орбиталей углерода расширяет его возможности при использовании в качестве материалов для регулирования электрической проводимости [105–107]. Пористый углеродный композиционный материал из рисовой шелухи содержит и углерод, и SiO_2 . Как известно, SiO_2 является изолятором, поэтому проводимость активированного угля из шелухи риса зависит от содержания углеродной составляющей части материала [108]. Электронно-транспортные свойства активных углей наряду с их микроструктурой детально исследовались Кеннеди. Анализ изменения проводимости в зависимости от температуры обнаружил два разных процесса проводимости: при умеренных температурах ($t < 150$ °C) и высоких ($150 < t < 250$ °C) температурах, соответственно. Рентгеновская дифрактограмма образца подтвердила наличие графитовой структуры. Результаты измерения электропроводности показали, что даже образцы,

промытые кислотой или водой, отличаются значительным количеством водорастворимых минералов в угле [70].

Было установлено [109], что удельная емкость ионисторов не линейно пропорциональна площади поверхности и сильно зависит от поровой структуры. По сравнению с товарным сортом угля, пористый углерод на основе рисовой шелухи дает более высокие значения емкости двойного слоя и может быть использован в качестве электродных материалов для производства конденсаторов с двойным электрическим слоем. Удельная емкость конденсаторов с двойным электрическим слоем, или суперконденсаторов углеродных /графитовых композитов в KCl, может достигнуть значения 210 Ф/г.

Подложки для катализаторов

Активированные угли часто используются в качестве носителей катализаторов. Для каталитического применения углерод должен обладать не только высокой площадью удельной поверхности, но также характеризоваться мезопористостой структурой. Исследования подтверждают, что мезопоры значительно повышают каталитическую активность материалов, позволяя макромолекулам проникать в их структуру и быстро адсорбироваться на поверхности катализатора [110, 111]. Лу и соавторы [112] приготовили пористый уголь из рисовой шелухи путем активации с CO_2 (RHCO_2). На пористые угли путем пропитки растворами были нанесены кобальтовые каталитически активные компоненты. Катализаторы использовали для проведения реакции с различными составляющими, такими как $\text{NO}+\text{CO}$, толуол, $\text{NO}+\text{толуол}$, а $\text{NO}+\text{CO}+\text{толуол}$ в присутствии 6 % мас. кислорода при 250 °C, чтобы оценить их активность. Результаты анализа БЭТ показали, что RHCO_2 удерживает большое количество мезопористых материалов. Чем больше содержание мезопор в углях, тем они более пригодны для катализаторов с использованием традиционного метода пропитки носителя.

Хранение водорода

Водород является идеальным альтернативным видом ископаемого топлива с экологической точки зрения, поскольку при его горении не выделяются вредные вещества, такие как оксиды азота, серы, углеводороды и оксид углерода [113]. Сегодня многие ученые и инженеры, компании, правительственные и неправительственные организации и даже финансовые учреждения убеждены, что физические и химические преимущества водорода сделают ее важным синтетическим топливом в будущем [114]. С экономической точки зрения хранение водорода является важной предпосылкой для широкого внедрения топливных элементов, в частности, на транспорте [115]. Этот интерес привел к развитию, так называемой, «водородной энергетики».

Выводы

1. Анализ литературных источников показал, что технологии активированного угля из рисовой шелухи, а также процессы, протекающие в аппаратах аппаратурно-технологической схемы, подробно описаны в иностранной литературе. Наибольший вклад в разработки процессов и аппаратов внесли ученые из Китая, Индии, Казахстана. В российских и Вьетнамских источниках эти вопросы освещены существенно меньше.

2. В большей части работ, посвященных переработке рисовой шелухи, приводится описание технологических схем в виде совокупности блоков, отражающих этапы переработки (карбонизация, отделение диоксида кремния, активация) рисовой шелухи, без указания технологических параметров и особенностей взаимосвязей. Лишь небольшое количество патентов содержит подробное описание, которое относится к индивидуальным процессам переработки.

3. Химическая активация карбонизата осуществляется в большинстве случаев растворами различных активаторов (хлоридов металлов, сернистых соединений, фосфорной кислоты). Положительным является увеличение

скорости процесса активации за счет предварительной пропитки неактивированного угля. Вместе с тем большое содержание воды в системе отрицательно сказывается на энергетических затратах на ее испарение и ухудшает технико-экономические показатели процессов.

4. В литературных источниках практически отсутствует подробное описание процесса химической активации твердыми реагентами, в том числе карбонатами щелочных металлов. Отдельные проведенные исследования в этой области в большей степени касаются физико-химических основ процессов и не отражают технологические особенности.

5. Мало изучено влияние изменения технологических параметров на характеристики пористой структуры получаемого активированного угля.

В связи с этим **целью** настоящей работы является определение оптимальных параметров процессов термической переработки рисовой шелухи (карбонизация рисовой шелухи и активация углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата с использованием твердых активаторов – карбонатов калия и натрия) и разработка аппаратурно-технологической схемы получения активированного углеродного материала.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Получение данных о составе шелухи риса, выращенного в северных районах Вьетнама, и определение путей ее переработки для получения активированного углеродного материала.

2. Определение влияния условий проведения процесса пиролиза рисовой шелухи на элементный состав и пористую структуру карбонизата.

3. Определение параметров процессов выщелачивания (концентрация раствора гидроксида натрия, соотношение NaOH /карбонизат, температура) и осаждения (концентрация HCl) диоксида кремния, при которых достигается максимальная степень извлечения SiO_2 из карбонизата.

4. Определение зависимости площади удельной поверхности, адсорбционного объема и диаметра пор активированного углеродного материала от природы и количества введенных добавок, температуры и

времени выдержки при проведении процессов парогазовой и химической активации.

5. Разработка методики расчета аппарата кипящего слоя для процесса карбонизации рисовой шелухи и аппаратурно-технологической схемы производства активированного углеродного материала.

6. Реализация результатов работы.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Методологической основой диссертационного исследования является положение о возможности получения активированного углеродного материала из шелухи риса путем предварительной карбонизации сырья, выделения диоксида кремния из карбонизата и активации углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата, с использованием твердых активаторов – карбонатов калия и натрия. Взаимодействие активаторов с углеродом начинается при температурах выше $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, и формирование пористой структуры материала с большой долей микропор происходит за счет образования монооксида углерода и диффузии из массива углеродной матрицы к поверхности.

2.1. Объекты исследования

По данным [116] 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 углеродного материала с развитой пористой структурой.

В основе эффективной переработки рисовой шелухи в продукты (диоксид кремния, активированный углеродный материал) лежат термические способы, включающие промывку, сушку, пиролиз исходного сырья, конденсацию парогазовой смеси и получение твердого остатка с последующим разделением на углеродсодержащую и минеральную части. Углеродсодержащая часть подвергается активации с целью получения активированного углеродного материала. Из минеральной части методами выщелачивания и осаждения выделяют диоксид кремния.

Разработка технологий, позволяющих производить востребованные твердые продукты, базируется на закономерностях, реализуемых при

термической обработке РШ, которые имеют большое значение в понимании протекающих процессов с перспективами возможной реализации условий получения материалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

В качестве исходного объекта исследований использовалась шелуха риса, выращенного в дельте Красной реки Вьетнама. Представительные пробы РШ отбирались из отходов перерабатывающих предприятий Вьетнама и подготавливались к проведению анализов методом квартования.

Исходное сырье – рисовая шелуха – подвергалось промывке водой с последующей сушкой при температуре 85–100 °С в течение 24 часов или без нее.

2.1.1 Строение и состав рисовой шелухи

Рисовая шелуха представляет собой жесткие чешуйки, имеющие зубчатую внешнюю (рисунки 2.1 *а, в*) и гладкую внутреннюю поверхность (рисунки 2.1 *б, г*). На микрофотографии поверхности поперечного разреза (рисунок 2.1, *д*) отчетливо видна система пор и каналов, которая свидетельствует о рыхлой первичной внутренней структуре рисовой шелухи.

Основные характеристики исходного сырья (РШ) зависят от химического состава углеродсодержащей и минеральной составляющих, погодных условий произрастания и хранения, района выращивания риса и варьируют в интервалах, приведенных в таблице 2.1.

Таблица 2.1– Характеристики рисовой шелухи

Материал	Истинная плотность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³	Влажность, %	Зольность, % мас.	Теплота сгорания, кДж/кг
Рисовая шелуха	735	100–120	8–11	15–19	12000–13500

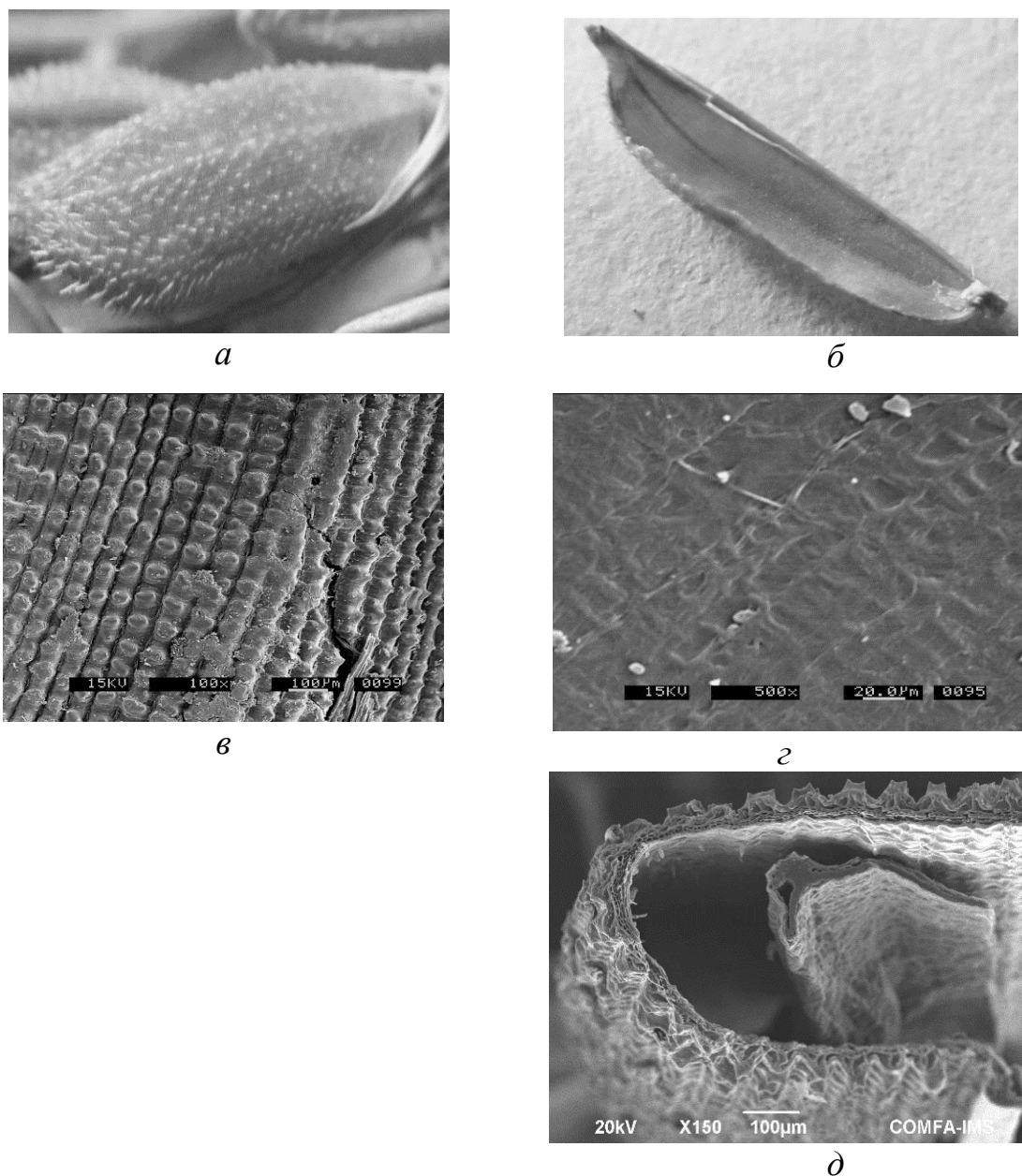


Рисунок 2.1 – Микрофотографии поверхности рисовой шелухи

а, в – внешняя поверхность; *б, г* – внутренняя поверхность;

д – поперечный разрез

Элементный состав рисовой шелухи представлен в таблице 2.2. Из данных таблицы следует, что рисовая шелуха содержит большое количество углерода (40,80 % мас.) и кислорода (44,42 % мас.), которые являются основой органической части сырья – лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы. В зольной части РШ содержатся оксиды различных металлов.

Таблица 2.2 – Элементный состав рисовой шелухи

Образец	Содержание элемента, % мас.									C / H
	C	H	O	N	K	Si	Ca	Mg	Al	
Рисовая шелуха	40,80	5,38	44,42	1,16	0,97	7,00	0,10	0,11	0,06	7,60

Результаты элементного анализа свидетельствуют о высоком содержании кремния (7 % мас.) в составе РШ. Соотношение C/H составляет 7,60, что является незначительной величиной.

2.1.1 Карбонизация шелухи риса

Высушенная РШ подвергалась процессу карбонизации, который может осуществляться за счет термоокислительной деструкции (ТОД) или пиролиза. Твердый остаток – карбонизат – содержит в своем составе углеродсодержащую и минеральную части, в состав которых входят компоненты, содержащиеся в количестве, достаточном для производства активированного углеродного материала и диоксида кремния. То есть карбонизат является объектом исследований для процессов выделения диоксида кремния из минеральной составляющей и активации для углеродсодержащей составляющей.

Процесс карбонизации осуществлялся на экспериментальной лабораторной установке, приведенной на рисунке 2.2.

Процесс карбонизации РШ проводится следующим образом. Навеску рисовой шелухи (40 г) 8 после промывки и сушки помещают в реакционный стакан 7 с перфорированным дном. При закрытых вентилях 14 и 16 открывают вентиль 15 и продувают установку азотом для удаления воздуха из реактора 5. Включают электрический нагреватель 4 реактора 5 и устанавливают температуру процесса с помощью задатчика, встроенного в компенсационный самописец 11.

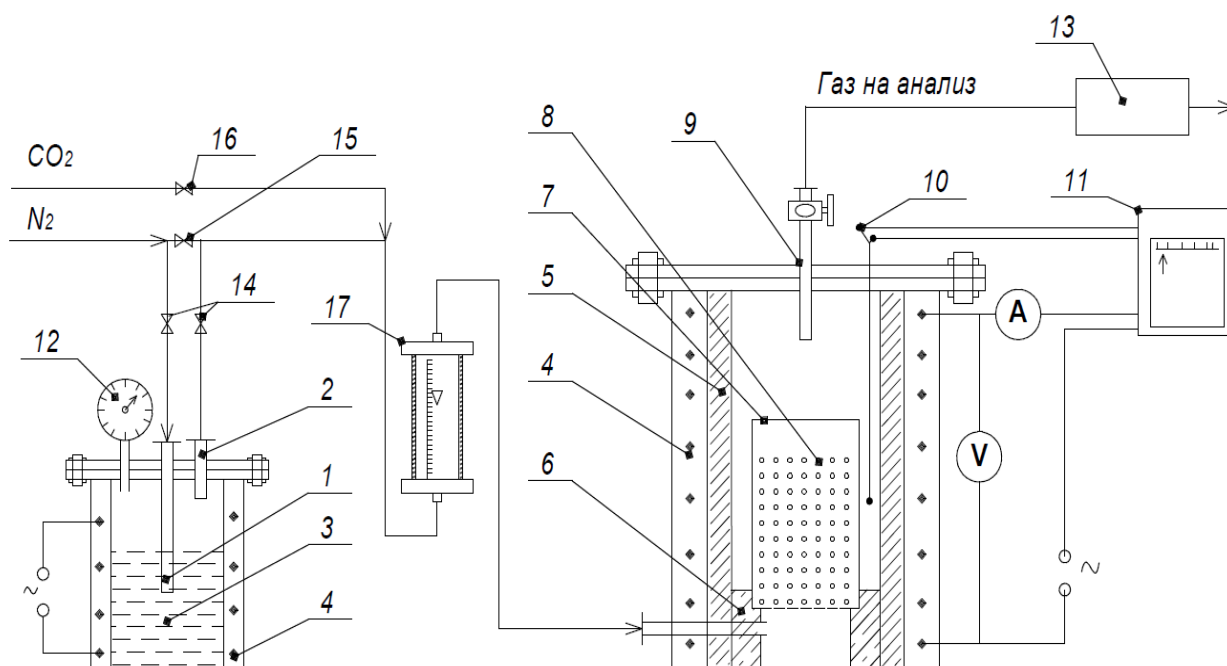


Рисунок 2.2 – Схема экспериментальной установки для карбонизации рисовой шелухи и активации карбонизата

1 – патрубок для подвода азота; 2 – патрубок выхода смеси азот–водяной пар; 3 – парогенератор; 4 – электронагреватель; 5 – реактор; 6 – упорное кольцо; 7 – реакционный стакан с перфорированным дном; 8 – сырье; 9 – патрубок выхода газа; 10 – термопара; 11 – прибор КС–2; 12 – манометр; 13 – газоанализатор; 14, 15, 16 – вентили; 17 – расходомер

Температура контролируется с помощью термопары 10. Образующийся газ пиролиза анализируется на содержание компонентов с помощью газоанализатора Gasboard 3100R 13.

Полученный карбонизированный продукт имеет черный цвет и сохраняет свою исходную морфологическую форму. Материал после карбонизации подвергался измельчению в шаровой мельнице с последующей классификацией частиц по размеру, (таблица 2.3) [117].

Таблица 2.3 – Гранулометрический состав карбонизата после измельчения

Размер частиц, мм	>1	1–0,63	0,63–0,43	0,43–0,32	0,32–0,25	0,25–0,16	0,16–0,10	<0.1	сумма
Содержание, % мас.	0,11	0,91	0,29	2,44	0,04	6,36	5,87	83,98	100

Из таблицы 2.3 видно, что наибольшим содержанием (83,98 % мас.) в карбонизате после измельчения характеризуется фракция частиц с размером < 0,1 мм. Необходимость измельчения обусловлена проведением дальнейшей операции выщелачивания кремния, скорость которой зависит от активной поверхности твердой фазы.

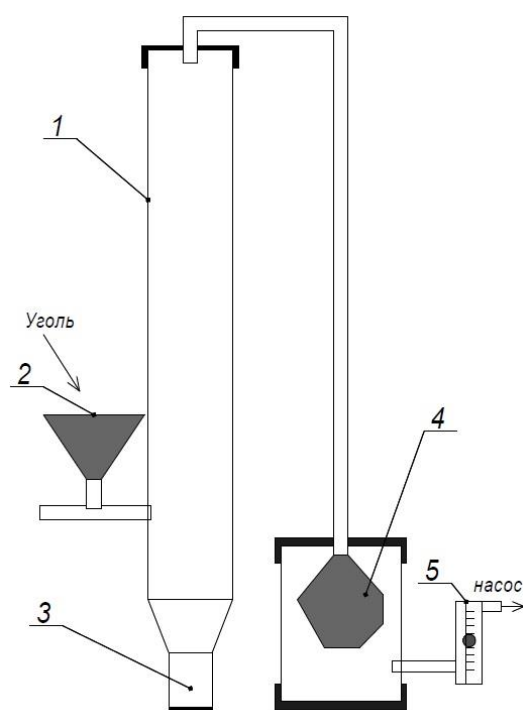
2.1.2 Методы выделения диоксида кремния из продукта карбонизации

Выделение диоксида кремния из продукта карбонизации можно проводить двумя методами: физическим и химическим.

Физический метод выделения (или сухая флотация) основан на разнице плотностей кремнезема и углерода, которые составляют 2,65 г/см³ и 1,8÷2,1 г/см³, соответственно [118]. Процесс сухой флотации реализован на установке, смонтированной в лаборатории Ханойского университета науки и технологий. Схема экспериментальной установки и фотография внешнего вида приведены на рисунке 2.3.

Карбонизат после измельчения до необходимых размеров загружают в систему разделения, состоящую из вертикальной колонны 1, верхняя часть которой подключается к насосу для всасывания воздуха 5.

Частицы одинакового размера с преимущественным содержанием кремнезема и углерода имеют разные силы сопротивления восходящему потоку воздуха в колонне разделения 1.



а



б

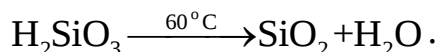
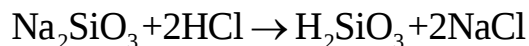
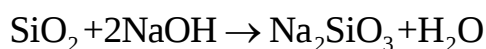
Рисунок 2.3 – Экспериментальная установка процесса выделения диоксида кремния из карбонизата рисовой шелухи физическим методом

а – схема установки, б – фотография установки

1 – колонна разделения; 2 – загрузочное устройство; 3 – бункер для продукта М2; 4 – приемник карбонизата с преимущественным содержанием углерода; 5 – насос

При рассчитанном расходе воздуха (т.е. при разной скорости потока) частицы, содержащие преимущественно углерод, за счет меньшей плотности движутся вверх и собираются в приемнике для продукта 4. Этот материал условно назван обогащенным углем (М1). Частицы, содержащие преимущественно кремнезем, имеют более высокую плотность, собираются в нижней части колонны разделения и направляются в бункер продукта 3. Этот материал условно назван обогащенным кремнезёмом (М2). Сравнение содержания углерода в продуктах М1 и М2 до и после проведения операции позволяет судить об эффективности процесса выделения.

Химический метод выделения диоксида кремния основан на взаимодействии между кремнеземом и гидроксидом натрия, которое описывается следующей реакцией:



Чтобы обеспечить давление (температуру), необходимое для эффективного отделения SiO_2 , процесс выщелачивания проводится в автоклаве. Карбонизат после измельчения смешивается с сухим гидроксидом натрия в заданных соотношениях. Полученную смесь загружают в автоклав и добавляют воду в количестве, необходимом для получения заданной концентрации гидроксида натрия. Опыты проводятся в автоклаве при заданных давлениях в течение 1 час. После процесса выделения SiO_2 полученную смесь фильтруют и промывают до нейтральной среды. Фильтрат нейтрализуют кислотой (соляной или серной) с последующим фильтрованием и промывкой гидрогеля, а затем подвергают термической обработке для получения диоксида кремния.

Осадок с фильтра высушивается при температуре 90°C в течение 24 часов, затем направляется на активацию или дальнейшее применение. Сравнение содержания углерода и диоксида кремния до и после выщелачивания позволяет судить об эффективности процесса выделения SiO_2 .

2.1.3 Методы активации углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата

Существенное место в работе отведено изучению природы активаторов, их содержания в смеси с неактивированным углеродным материалом, полученным после выделения SiO_2 из карбонизата, и режимов процесса активации. Для активированного углеродного материала,

полученного в процессе активации определялся элементный состав и исследовались характеристики пористой структуры.

Полученный твердый продукт на стадии выщелачивания представляет собой углеродный материал с содержанием углерода больше 70 %. Процесс активации проводится с целью развития пористой структуры углеродного материала. В данной работе используются методы парогазовой и химической активации. Парогазовая активация проводится с применением водяного пара (H_2O) и углекислого газа (CO_2) в качестве активаторов. При химической активации реагентами являются карбонат натрия и карбонат калия.

Процесс активации протекает в печи, конструкция которой представлена на рисунке 2.2. Температура активации обеспечивается внешним электрическим нагревателем, который расположен на наружной стенке печи. Для поддержания постоянной заданной температуры активации используется автоматический терморегулятор.

Парогазовая активация основана на реакциях между углеродом и активирующим агентом:



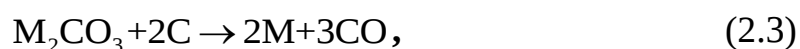
При удалении каждого атома углерода в процессе активации образуется свободное место в углеродной матрице. Совокупность появляющихся вакансий формирует в угле пористую структуру, изменяя размеры пор (чаще всего проявляется тенденция к образованию большого количества микропор), увеличивая свободный объем, это приводит к росту площади удельной поверхности материала.

Процесс парогазовой активации проводится следующим образом. Навеску углеродного материала, полученного после выделения диоксида кремния из карбонизата (40 г) 8 помещают в реакционный стакан 7 с перфорированным дном. При закрытых вентилях 14 и 16 открывают вентиль 15 и продувают установку азотом для удаления воздуха из реактора 5. Включают электрические нагреватели 4 парогенератора 3 и реактора 5. С

помощью задатчика, встроенного в компенсационный самописец 11, устанавливают требуемую температуру процесса в реакторе 5, которая поддерживается автоматически и контролируется с помощью термопары 10. При использовании в качестве активатора водяного пара закрывают вентиль 15 и открывают вентили 14. Смесь азота с водяным паром подается в нижнюю часть реактора 5 и начинается отсчет времени активации. После завершения процесса отключают электрические нагреватели 4, прекращают подачу водяного пара, и установку продувают азотом до полного охлаждения. Образующийся газ анализируется на содержание компонентов с помощью газоанализатора Gasboard 3100R 13.

Активация с помощью диоксида углерода осуществляется в той же последовательности, но при этом вентили 14 и 15 закрыты (парогенератор выключен из схемы), а вентиль подачи CO_2 16 открыт.

Процесс химической активаций может описываться следующими реакциями:



где М – натрий или калий.

Согласно литературным данным, наибольшую эффективность в активации карбонизата показали добавки сухих карбонатов [54]. В качестве активаторов были выбраны карбонаты калия (ГОСТ 10690-73) и натрия (ГОСТ 5100-85) в виде порошков квалификации «технические».

В таблицах 2.4 и 2.5 приведены характеристики карбонатов калия и натрия в соответствии с ГОСТ. По физико-химическим показателям кальцинированный и полутораводный углекислый калий должен соответствовать нормам, указанным в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Характеристики карбоната калия (ГОСТ 10690-73)

Наименование показателя	Норма для сортов		
	1-го	2-го	3-го
1. Массовая доля углекислого калия (K_2CO_3), %, не менее	98,0	94,0	92,5
2. Массовая доля натрия в пересчете на Na_2CO_3 , %, не более	0,6	3,2	5,0
3. Массовая доля хлоридов в пересчете на хлор-ион, %, не более	0,05	1,0	2,0
4. Массовая доля сернокислых солей в пересчете на сульфат-ион, %, не более	0,4	0,6	0,9
5. Массовая доля железа в пересчете на Fe_2O_3 , %, не более	0,001	0,005	Не нормируется
6. Массовая доля алюминия в пересчете на Al_2O_3 , %, не более	0,25	0,8	1,0
7. Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более	0,05	0,10	Не нормируется
8. Массовая доля потери массы при прокаливании при $500^{\circ}C$, %, не более:			
для кальцинированного	5,0	5,0	5,0
для полутораводного	18,5	20,0	20,0

По физико-химическим показателям техническая кальцинированная сода (карбонат натрия) должна соответствовать нормам, указанным в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Характеристики карбоната натрия (ГОСТ 5100-85)

Наименование показателя	Норма для марки и сорта					
	Марка А ОКП 21 3111 0200			Марка Б ОКП 21 3111 0100		
	Высший сорт ОКП 21 3111 0220	Первый сорт ОКП 21 3111 0230	Второй сорт ОКП 21 3111 0240	Высший сорт ОКП 21 3111 0120	Первый сорт ОКП 21 3111 0130	Второй сорт ОКП 21 3111 0140
1. Внешний вид	Гранулы белого цвета			Порошок белого цвета		
2. Массовая доля углекислого натрия (Na_2CO_3), %, не менее	99,4	99,0	98,5	99,4	99,0	99,0
3. Массовая доля углекислого натрия (Na_2CO_3) в пересчете на непрокаленный продукт, %, не менее	98,7	98,2	97,0	98,9	98,2	97,5
4. Массовая доля потери при прокаливании (при 270- 300) °С, %, не более	0,7	0,8	1,5	0,5	0,8	1,5
5. Массовая доля хлоридов в пересчете на NaCl , %, не более	0,2	0,5	0,8	0,4	0,5	0,8
6. Массовая доля железа в пересчете на Fe_2O_3 , %, не более	0,003	0,005	0,008	0,003	0,003	0,008
7. Массовая доля веществ, нерастворимых в воде, %, не более	0,04	0,04	0,08	0,03	0,04	0,08
8. Массовая доля сульфатов в пересчете на Na_4SO_4 , %, не более	0,04	0,05	Не нормируется	0,04	0,05	Не нормируется

9. Насыпная плотность, г/см, не менее	1,1	0,9	0,9	Не нормируется
10. Гранулометрический состав:				То же
- остаток на сите с сеткой № 2К по ГОСТ 6613, %, не более	Не нормируется	5	5	
- прохождение через сито с сеткой № 1, 25К по ГОСТ 6613, %	100	Не нормируется		
- остаток на сите с сеткой № 1К по ГОСТ 6613, %, не более	3	То же		
- прохождение через сито с сеткой № 01К по ГОСТ 6613, %, не более	7	15	25	
11. Магнитные включения размером более 0,25 мм	Отсутствуют	Не нормируется		То же

В классической справочной литературе [119] утверждается, что карбонаты щелочных металлов, в частности K_2CO_3 и Na_2CO_3 , при температурах до 1000 °С не разлагаются, а плавятся, поскольку катионы K^+ и Na^+ обладают небольшой поляризующей способностью и устойчивы к нагреванию. Карбонаты начинают заметно диссоциировать при температуре выше 1200 °С. Вместе с тем данные по зависимости давления разложения (диссоциации) [120] свидетельствуют о том, что диссоциация Na_2CO_3 начинается с температуры 650 °С, а K_2CO_3 с 800 °С и парциальное давление CO_2 при температуре активации 950 °С может достигать 12 и 5 мм рт.ст., соответственно (рисунок 2.4).

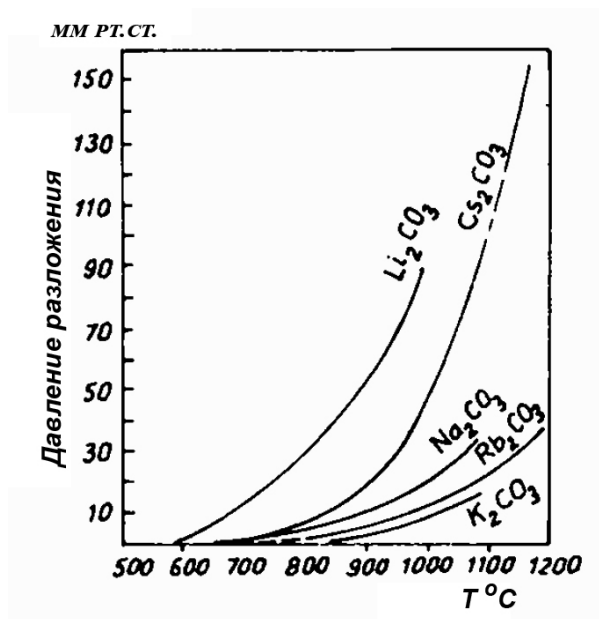


Рисунок 2.4 – Зависимость давления разложения карбонатов щелочных металлов от температуры прокаливании [120]

Нами были проведены исследования разложения карбоната натрия с помощью дифференциально-термического анализа. Результаты представлены на рисунок 2.5.

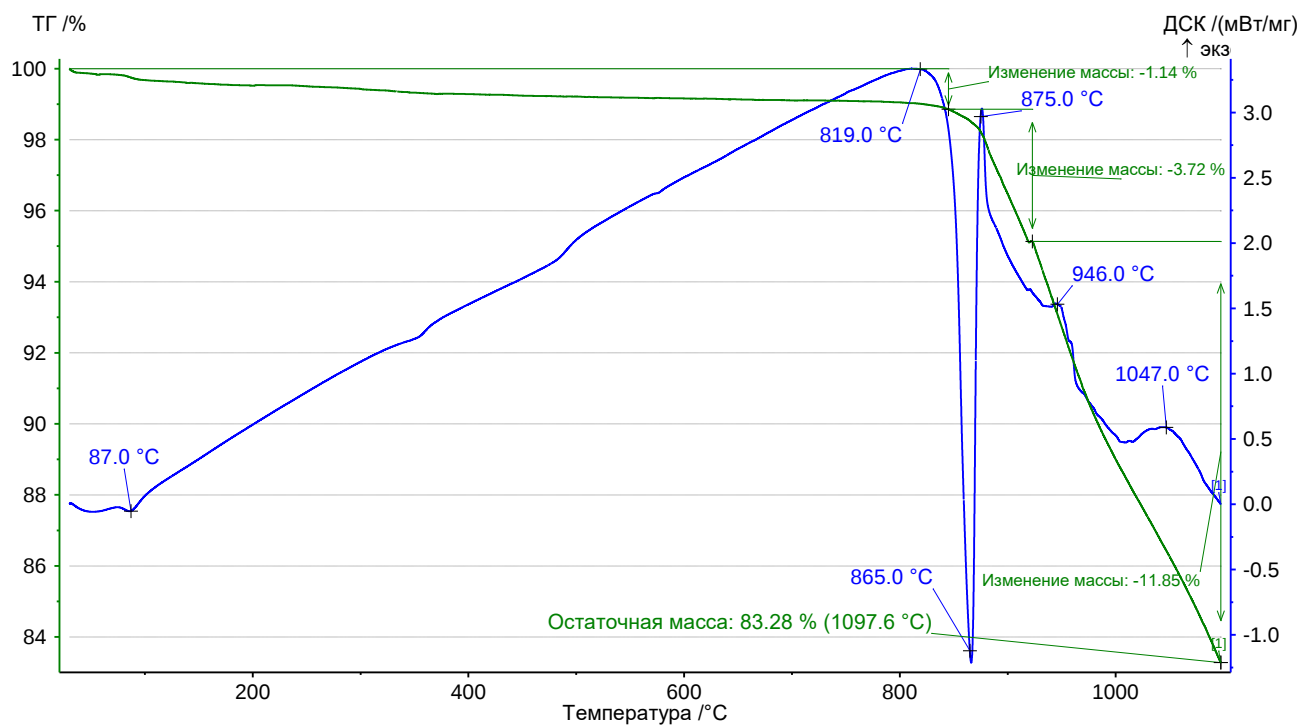


Рисунок 2.5 – Результаты ДТА карбоната натрия

При нагреве карбоната натрия удаление воды происходит при температуре 80–100 °С [121]. Как видно из рисунка 2.5, удалению воды соответствует эндотермический эффект с минимумом при 87,0 °С. Дальнейший нагрев до 840 °С сопровождается незначительным уменьшением массы образца (менее 1,0 %). Увеличение температуры с 840 до 1100 °С характеризуется убылью массы на 15,57 %. По нашему мнению, с температуры 840 °С начинается диссоциация карбоната натрия, что согласуется с результатами измерения давления разложения Na_2CO_3 , приведенными в [120] и представленными на рисунке 2.4.

Согласно результатам ДТА в температурном интервале 840–1100 °С наблюдаются три тепловых эффекта. Один эндотермический с минимумом при температуре 865 °С связан с процессом плавления карбоната натрия и не сопровождается изменением массы материала. Сдвиг точки температуры плавления Na_2CO_3 по отношению к справочной величине (852 °С) объясняется проведением анализа образца в динамических условиях со скоростью нагрева 10°/мин. Два экзотермических эффекта при 946 и 1047 °С сопровождаются существенной убылью массы материала, связанной с удалением CO_2 , составляющей 11,85 %. Общая убыль массы образца до температуры 1100 °С составляет 15,57 %.

Исследования по разложению карбоната калия проведены в достаточно полном объеме различными учеными, и результаты, опубликованные в литературных источниках [53, 120, 122], хорошо согласуются между собой. Карбонат калия термически более устойчив, чем карбонат натрия, его температуры плавления и диссоциации выше, чем у Na_2CO_3 .

Результаты ДТА, представленные на рисунке 2.6, свидетельствуют о соответствии карбоната калия ГОСТ 10690-73 по содержанию воды, а также о температуре начала деструкции карбоната, равной 890 °С, что согласуется с данными, приведенными на рисунке 2.4.

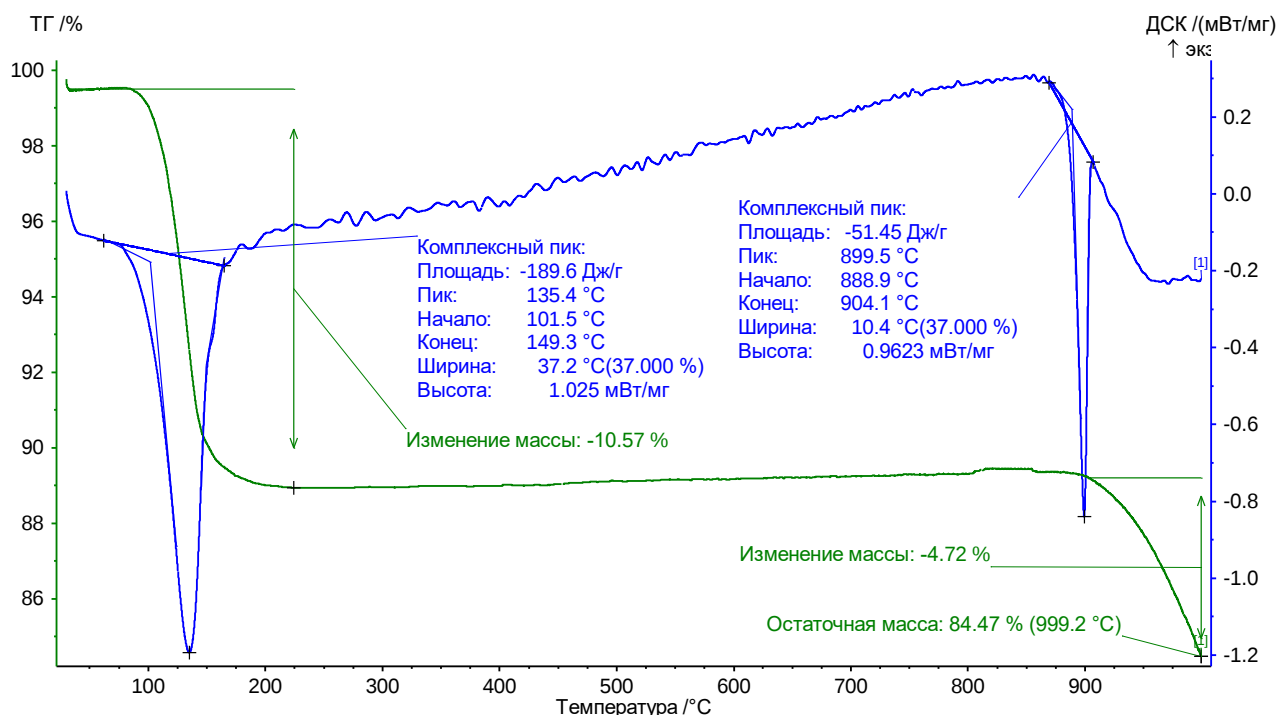


Рисунок 2.6 – Результаты ДТА карбоната калия

Карбонат калия или натрия измельчают до размера частиц 0,05–0,1 мм, смешивают с активируемым материалом (углеродный материал, полученный после выделения диоксида кремния из карбонизата), и полученную смесь загружают в печь для активации. Процедура активации проводится на установке, приведенной на рисунке 2.2. В реакционный стакан 7 реактора 5 загружается смесь неактивированного углеродного материала и твердого активатора (карбонат калия или натрия) в рассчитанном соотношении. Включается электрический нагреватель 4 и в систему подается газ-носитель азот. После установления требуемой температуры активации начинается отсчет времени. Образующийся газ анализируется на содержание компонентов с помощью газоанализатора Gasboard 3100R 13. После завершения процесса отключают электрический нагреватель 4, установку продувают азотом до полного охлаждения.

2.2 Методы анализов, используемые при проведении исследований

Состав органической составляющей рисовой шелухи исследовали с помощью метода ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре TENSOR 27.

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 $12,2 \pm 0,6$ мг подвергались нагреванию от 40 до 1000 °C со скоростью 10 °C /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 рисовой шелухи; карбонизата; углеродного материала, полученного после выделения диоксида кремния из карбонизата, и активированного углеродного материала определяли с помощью количественного рентгеноспектрального анализа методом трех поправок (ZAF) и CHNS-O с помощью анализатора элементного состава Euro EA-3000.

Характеристики пористой структуры (площадь удельной поверхности – $S_{уд}$, суммарный объем пор – V_{Σ} , диаметр пор – $d_{пор}$) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 K на адсорбционной установке статического типа Quantachrome Nova 1000e. Перед исследованием образцы подвергались обработке в вакууме при температуре 120 °C в течение 12 часов для дегазации и удаления физически связанной воды. Измерение кривых адсорбции/десорбции азота проводились в диапазоне парциальных давлений от 0,005 до 0,995 P/P_0 . Полученные кривые обрабатывались по методикам: одно- и многоточечный метод БЭТ. Площадь удельной поверхности пор, оставшихся после заполнения адсорбатом микропор и объем микропор рассчитывали сравнительным t-методом де-Бура и Липпенса. Площадь удельной поверхности образцов активированного углеродного материала, полученных на пилотной установке, была измерена по величине адсорбции йода согласно методике, изложенной в ГОСТ 6217-74 [123].

Содержание углерода и золы в образцах определялось путем абсолютного сжигания материала в трубчатой печи ускоренным методом по

ГОСТ 2408.1-95. Образцы массой 0,4–0,5 г подвергаются сжиганию в токе кислорода. Убыль массы образца после сжигания соответствует количеству образовавшегося диоксида углерода, остаточная масса навески после опыта соответствует массе золы. Содержание диоксида углерода (% мас.) определяется по формуле:

$$C = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100,$$

где m_1 – убыль массы образца, m_0 – исходная масса образца.

Содержание CO и CO₂ в газе на выходе из печи регистрировали с помощью газоанализатора Gasboard 3100R.

Установлено, что значения площади удельной поверхности, определенной по методу БЭТ, имеют прямо пропорциональную зависимость от величины йодного числа [27]. Площадь удельной поверхности образцов активированного углеродного материала определялась по зависимости $S_{уд}$ от величины йодного числа, определенного согласно методу, изложенному ниже.

Метод определения адсорбционной активности по йоду [ГОСТ 6217-74]

1. Приготовление раствора йода

В мерной колбе растворяют 25 г KI в 50–100 мл дистиллированной водой. В полученный раствор добавляют еще 12,7 г йода и перемешивают до полного растворения, затем в объем раствора добавляют дистиллированную воду до метки (раствор хранится в темной колбе, чтобы исключить влияние света).

2. Проведение анализа

Пробу угля высушивают при 110–115°C в сушильном шкафу или под инфракрасной лампой до постоянной массы. Около 1 г высушенного угля взвешивают (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака), помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³,

добавляют 100 см³ раствора йода в йодистом калии, закрывают пробкой и вручную каждую минуту взбалтывают в течение 30 мин. При наличии механического встряхивания взбалтывание проводят непрерывно в течение 15 мин при интенсивности не менее 100–125 колебаний в минуту. Затем раствору дают отстояться, и из колбы пипеткой осторожно, чтобы не попали частички угля, отбирают 10 см³ раствора, помещают в коническую колбу вместимостью 50 см³ и титруют раствором тиосульфата натрия. В конце титрования добавляют 1 см³ раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски. Одновременно проводят определение начального содержания йода в растворе. Для этого отбирают 10 см³ раствора йода в йодистом калии и титруют раствором тиосульфата натрия, добавив в конце титрования раствор крахмала.

3. Обработка результатов

Количество адсорбированного йода рассчитывается по форме

$$I = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot m},$$

где I – количество адсорбированного йода (мг/г); V_1 – объем раствора тиосульфата натрия с концентрацией точно 0,1 моль/дм³ (0,1 н), израсходованный на титрование 10 см³ раствора йода в йодистом калии, см³; V_2 – объем раствора тиосульфата натрия с концентрацией точно 0,1 моль/дм³ (0,1 н), израсходованный на титрование 10 см³ раствора йода в йодистом калии, после обработки углем, см³; 0,0127 – масса йода, соответствующая 1 см³ раствора тиосульфата натрия с концентрацией точно 0,1 моль/дм³ (0,1 н.), г; 100 – объем раствора йода в йодистом калии, взятый до осветления углем, см³; m – масса навески угля, г.

Из количества адсорбированного йода рассчитывается йодное число, по которому определяется значение площади удельной поверхности.

Изложенные в главе способы и методы переработки РШ пригодны для реализации процессов с учетом изменяющегося состава сырья.

Выводы по главе 2

1. Созданная лабораторная установка позволяет проводить экспериментальные исследования процессов карбонизации рисовой шелухи и активации (парогазовой и химической) полученного материала при изменении таких параметров, как температура, природа, массовое количество твердого активатора (карбонатов калия и натрия) и расхода газовых активаторов (водяного пара и диоксида углерода), время активации.

2. Применение современных методов исследования позволяет достоверно с необходимой погрешностью оценить характеристики полученных твердых материалов и раскрыть закономерности протекающих процессов.

ГЛАВА 3. ПРОЦЕССЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И ВЫДЕЛЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ КАРБОНИЗАТА

Технология активированного углеродного материала из рисовой шелухи включает три основные стадии: карбонизация РШ, выделение диоксида кремния из карбонизата и активация углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата. Каждая стадия выполняет ответственную функцию. Стадия карбонизации проводится при температурах 500–600 °С [124] без доступа воздуха (пиролиз) и позволяет за счет удаления летучих веществ (водяного пара, монооксида и диоксида углерода) сформировать начальную пористую структуру материала.

Выщелачивание кремния из карбонизата способствует увеличению содержания углерода в твердом углеродсодержащем остатке и выделению диоксида кремния как самостоятельного продукта.

Активирование углеродного материала, полученного после выделения диоксида кремния, является самым ответственным этапом. Исследования процесса активации включают установление ряда зависимостей характеристик активированного углеродного материала от режимных параметров: температуры процесса, выдержки материала при активации, природы и содержания активаторов в смеси или их расхода при использовании газовой фазы.

На начальном этапе рисовую шелуху исследовали с помощью метода ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре TENSOR 27. ИК-спектры представлены на рисунке 3.1.

Из рисунка 3.1 видно, что ИК-спектр РШ содержит несколько основных полос поглощения, которые относятся к определенным структурным группам [125], отражающим присутствие в ней органических составляющих в виде лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы. Колебания функциональных групп лигнина характеризуются полосами поглощения в

интервале $1709\text{--}1738\text{ см}^{-1}$, которые могут быть отнесены к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ групп, входящих в состав карбоксильных групп. Полоса поглощения в области 1740 см^{-1} может также указывать на наличие карбонильной группы, характерной для гемицеллюлозы.

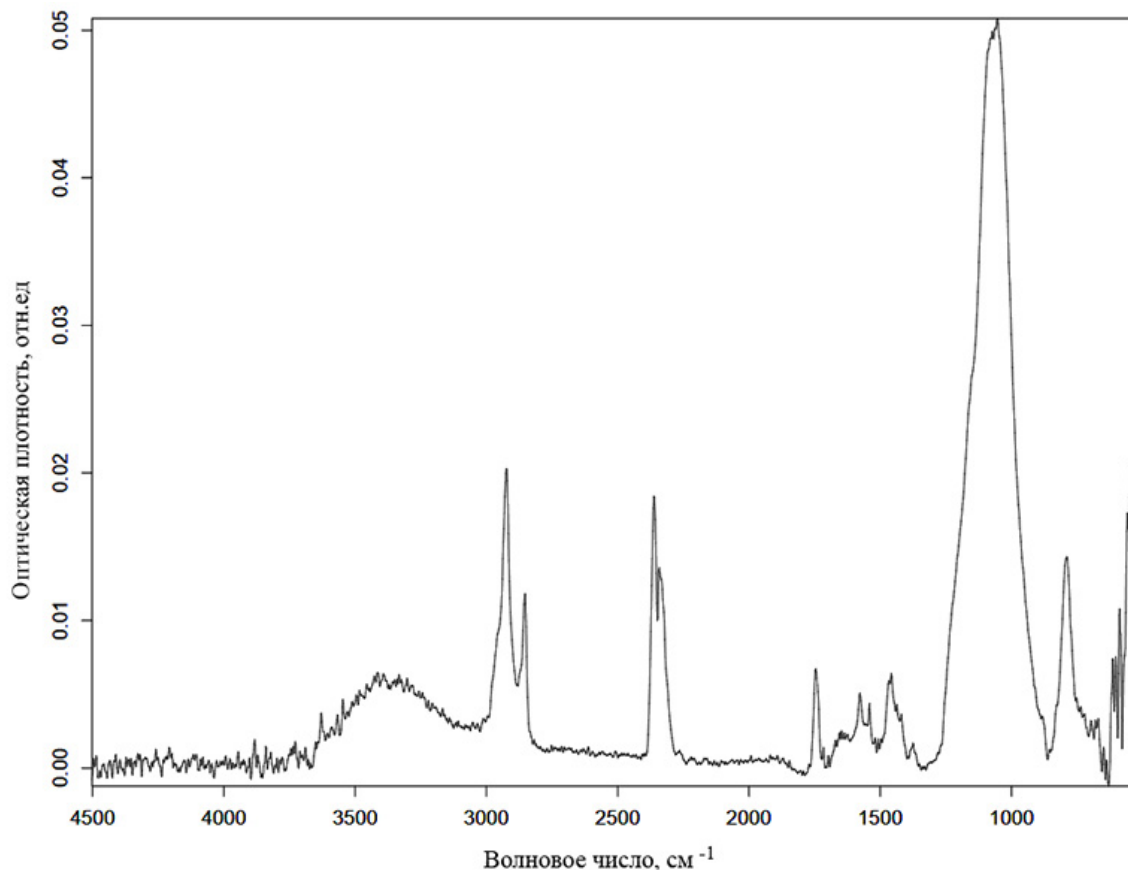


Рисунок 3.1 – ИК-спектр шелухи риса, выращенного в дельте Красной реки (Вьетнам)

Полосы поглощения в интервале $1422\text{--}1430\text{ см}^{-1}$ характеризуют деформационные колебания в метоксильных группах. Полосы поглощения в области $1593\text{--}1605\text{ см}^{-1}$ характерны для $\text{C}\text{--}\text{C}$ валентных колебаний ароматического кольца [126].

Интенсивные полосы в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ и менее интенсивные в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ обусловлены, соответственно, валентными колебаниями гидроксильных групп, включенных в водородную связь и групп CH , CH_2 [125]. Из рисунка также видно, что ИК-спектр содержит серию полос с максимумами при 895, 1035, 1065, 1320, 1375, 1425, 1460, 1640, 2853, 2925 см^{-1} , идентифицированных как колебания функциональных групп

целлюлозы [116], являющейся основной составной частью растительных тканей.

Присутствие кремнеземной составляющей на ИК-спектре рисовой шелухи подтверждается появлением интенсивных полос в интервале низких частот 795–1300 см⁻¹. ИК-спектр содержит полосы поглощения в области 798–800, 1097–1099 см⁻¹, отвечающие деформационным и валентным (симметричным и асимметричным) колебаниям силоксановых связей Si–O–Si.

3.1 Исследование процессов термического разложения рисовой шелухи

Растительное сырье, используемое для производства активированного углеродного материала и диоксида кремния, содержит органическую и неорганическую составляющие. В органической части традиционно присутствуют гемицеллюлозы, целлюлоза и лигнин, в неорганической – оксиды металлов с преимущественным содержанием диоксида кремния. Наибольшее количество зольного остатка при переработке РШ характерно для сырья, полученного в Приморском районе РФ и северных регионов Китая (13–20 % мас.). В шелухе риса южных районов Китая и Вьетнама содержание золы составляет 10–12 % мас. [127].

С целью изучения процессов, протекающих при термической обработке рисовой шелухи, был проведен дифференциально-термический анализ РШ в воздухе и в среде аргона, моделирующей процесс пиролиза без доступа воздуха. Результаты представлены на рисунке 3.2. Ход кривых ТГ и ДСК в целом характеризует процессы деструкции органических составляющих РШ: гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, исследованиям которых посвящено большое количество работ [128–130].

Полученные данные (рисунок 3.2 а) свидетельствуют о том, что при сжигании РШ в токе воздуха материал уменьшает массу при обработке до температуры 520 °С на 87,70 %, а до 600 °С на 88,95 %. 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 [127].

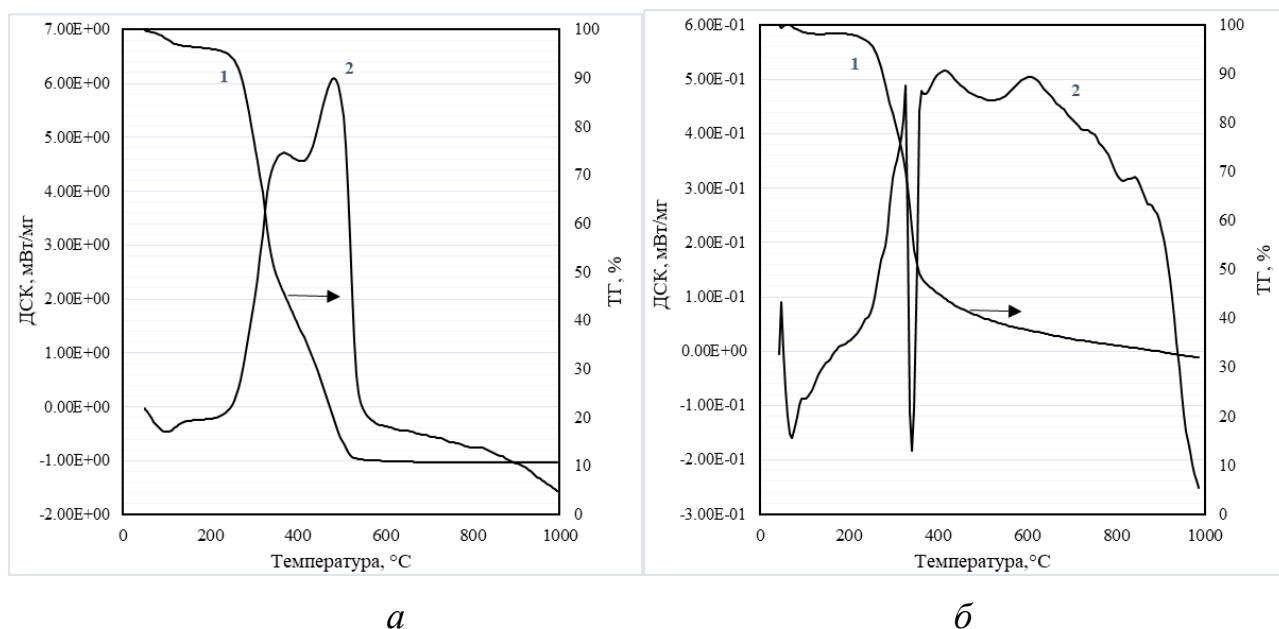


Рисунок 3.2 – Термограммы РШ в воздухе (а) и аргоне (б);

1 –ТГ зависимость; 2 –ДСК зависимость

Небольшое уменьшение массы материала в интервале 520–600 °С (1,67 %) связано с выгоранием образующегося после деструкции целлюлозы и лигнина углерода и выделением небольшого количества СО и СО₂.

В таблице 3.1 приведены значения уменьшения массы исходной рисовой шелухи при прокаливании в токе воздуха и токе аргона.

Таблица 3.1 – Зависимость уменьшения массы исходного сырья от температуры прокаливании в токе воздуха и токе аргона

Температура прогрева, °С	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Уменьшение массы рисовой шелухи при прогреве в токе воздуха, %	3,93	22,28	60,39	84,19	88,95	89,23	89,32	89,27	89,33
Уменьшение массы рисовой шелухи при прогреве в токе аргона, %	1,98	18,85	54,82	59,83	62,31	64,04	65,49	66,78	67,16

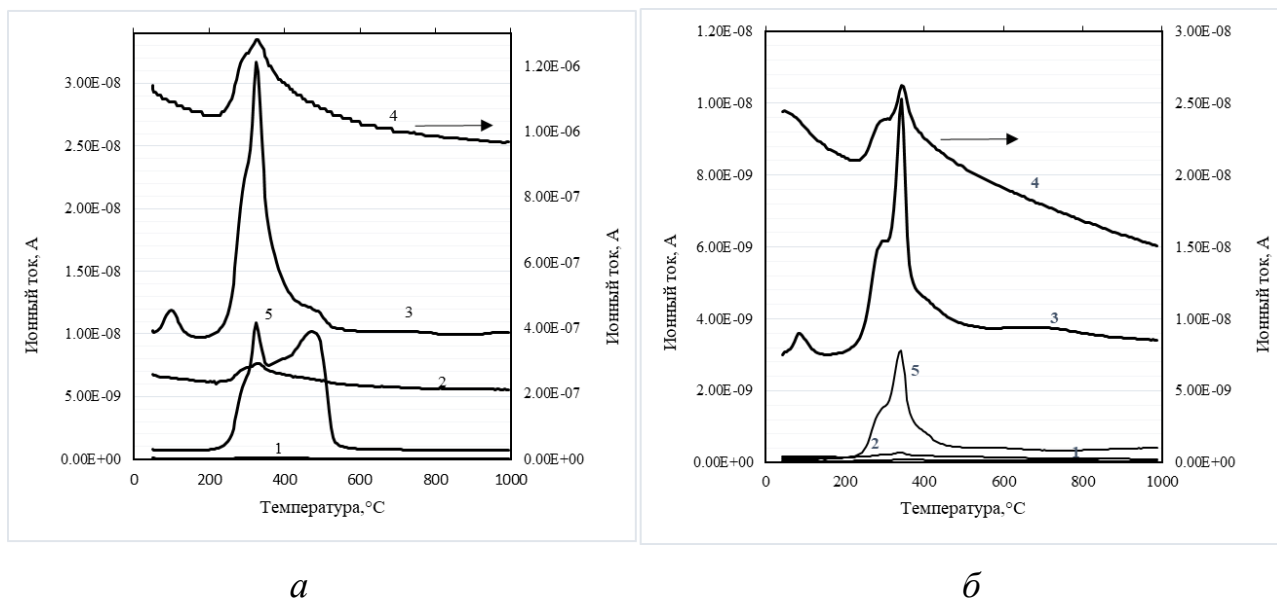


Рисунок 3.3 – Масс-спектры газообразных продуктов, полученных при термической обработке РШ в воздухе (а) и аргоне (б);
 1 – $m/z=2$ (H_2); 2 – $m/z=16$ (CH_4); 3 – $m/z=18$ (H_2O);
 4 – $m/z=28$ (CO); 5 – $m/z=44$ (CO_2)

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 [131] указывается на то, что содержание диоксида кремния в карбонизате шелухи риса, выращенного в Кызыл-Ординской области (Казахстан), достигает 65,0 % мас., а убыль массы при прокаливании до 600 °C составляет 45,8 % мас. То есть убыль массы РШ из Кызыл-Ординской области Казахстана при тех же температурах пиролиза на 16,5 % меньше, чем для нашего образца (таблица 3.1). Это связано с более высоким содержанием кремния в исходном сырье Казахстана, что подтверждает заключение: элементный состав зависит от региона произрастания риса. Вместе с тем спектры рентгеноспектрального микроанализа элементов карбонизата, полученного из шелухи риса Вьетнама (рисунок 3.3 б) мало отличаются от спектров, приведенных в [131]. Исследования, проведенные Холмейдик А.Н. [127], свидетельствуют о том, что содержание SiO_2 в карбонизате шелухи риса,

выращенного в Приморском крае (РФ), составляет 53,9 % мас., убыль массы при прогреве до 500 °С составляет 78,9 %. Таким образом, убыль массы материала при прокаливании напрямую связана с превалированием содержания минеральной составляющей РШ над органической в данном объекте исследований.

ДСК зависимость характеризуется двумя интенсивными экзотермическими эффектами с максимумами при 370 и 485 °С. В этом температурном интервале (220–570 °С) 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 [132, 133]. Выход твердого остатка – карбонизата – при термоокислительной деструкции незначителен, и получать углеродные материалы путем сжигания большей части РШ экономически и технологически не эффективно.

Наиболее полно требованиям по получению активированного углеродного материала (АУ) удовлетворяет процесс пиролиза. В этом случае прогрев исходного материала до температуры 520 °С приводит к убыли массы на 60,02 %, а до 600 °С – на 62,31 % (рисунок 3.2 б), что дает основание полагать: этот метод экономически целесообразен для получения АУ. Вместе с тем при прогреве в аргоне меняется состав газов пиролиза: существенно уменьшается содержание СО по сравнению с сжиганием на воздухе, а также, в меньшей степени, содержание СО₂ и водяного пара (рисунок 3.3 б). Интенсивный эндотермический эффект с минимумом при 342 °С на ДСК зависимости характеризует резкое выделение паров воды, СО и СО₂ при термодеструкции преимущественно целлюлозы. Термическое разложение целлюлозы исследовали многие ученые и в их работах опубликованы результаты ТГ, ДТА, ДСК анализов, например, в работах [133, 134]. Из приведенных в работах результатов видно, что термодеструкция целлюлозы проходит в относительно узком температурном интервале (300–

380 °С), на ДСК фиксируются эндотермические эффекты с минимумами при температурах 335 и 349 °С, соответственно, что согласуется с результатами наших исследований. Слабо выраженный минимум при 520 °С можно отнести к протеканию эндотермических процессов, связанных с выделением монооксида углерода при завершении разложения лигнина. Оба указанных эндотермических эффекта регистрируются на фоне широкого экзотермического эффекта в интервале 220–900 °С, соответствующего термической деструкции целлюлозы и лигнина.

Проведенный совмещенный с ДТА-ТГ спектрометрический анализ (Sta) позволил определить основные газовые компоненты, удаляющиеся при термообработке РШ. На рисунках 3.3 *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 рисунка 3.3 *а* видно, что при прогреве 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 является следствием термоокислительной деструкции целлюлозы и лигнина. Полученные результаты во многом согласуются с данными, приведенными авторами [127, 133]. Высокое содержание монооксида углерода связано, во-первых, с термоокислительной деструкцией органических составляющих, во-вторых, с образованием СО по реакции восстановления диоксида углерода раскаленным углеродом:



При температурах выше 400 °С равновесие реакции (3.1) сдвигается вправо. При прогреве в инертной среде содержание всех компонентов в газе пиролиза уменьшается, что отражается суммарным значением убыли массы

на ТГ зависимости и существенным уменьшением значений ионного тока для соответствующих газов.

Примечательным можно считать наличие в спектре по $m/z=44$ (CO_2) при прогреве в воздухе двух максимумов ионного тока при 325 и 477 °С, в то время, как при прогреве в аргоне присутствует только один максимум при температуре 325 °С. Наиболее вероятно, что наличие максимума при 477 °С на рисунке 3.3 б можно объяснить взаимодействием образовавшегося СО с кислородом воздуха при повышенной температуре по реакции:



Реакции (3.1) и (3.2) протекают при прогреве материала независимо в интервале температур 400–520 °С.

Кроме реакций (3.1) и (3.2) в условиях прогрева образца возможна конверсия монооксида углерода с водяным паром по реакции:



До температуры 830 °С равновесие этой реакции сдвинуто вправо, поскольку СО является более сильным восстановителем, чем водород, а после 830 °С – влево.

Реакция окисления метана $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ при температурах выше 800 °С возможна только в присутствии никелевого катализатора. Если стенки реакционного аппарата футерованы, то ею можно пренебречь.

Протекание химических реакций и процессов, сопровождающихся тепло- и массопереносом, при карбонизации растительного сырья различного типа существенно сложнее и при одинаковых условиях наблюдаются различия как по составу продуктов, выделяющихся в ходе пиролиза, так и по структурным характеристикам, что отражается на активности углеродного материала.

3.2 Состав и структура карбонизата после термической обработки рисовой шелухи в аргоне

Исследованиям подвергался карбонизат РШ, полученный на экспериментальной установке, приведенной на рисунке 2.2. На рисунке 3.4 представлены микрофотографии и результаты рентгеноспектрального микроанализа элементов высушенной измельченной рисовой шелухи и карбонизата, полученного при температуре прогрева 600 °С. Из приведенных микрофотографий видно, что структура РШ представляет собой, в основном, чешуйчатые частицы (рисунок 3.4 *а*); после прогрева при температуре 600 °С частицы агломерируют в агрегаты, состоящие из слоистых образований с развитой внутренней системой пор (рисунок 3.4 *б*). На микрофотографии (рисунок 3.5 *а*) представлен поперечный срез материала, на котором отчетливо видны макропоры с размером 10–12 мкм и межслоевые протяженные пространства с поперечным размером 2–3 мкм, которые можно отнести к щелевидным порам.

В полученном карбонизате, как и в исходной рисовой шелухе, присутствуют оксидообразующие металлы – компоненты золы, значительное содержание в которой составляет кремний (25 % мас.). Существенное увеличение содержания кремния с 7,00 до 25,00 % мас. обусловлено удалением газов пиролиза, образующихся при разложении органической части исходного сырья. Это хорошо иллюстрируют рисунки 3.4 *а*, *б*, на которых отчетливо видны спектры, соответствующие элементу (кремнию) в исходной рисовой шелухе и карбонизате.

Диоксид кремния в рисовой шелухе отличается от других видов кремнийсодержащего сырья (кварца, кристобалита и других) тем, что он находится в аморфном состоянии, содержит меньшее количество примесей металлов и является химически более активным.

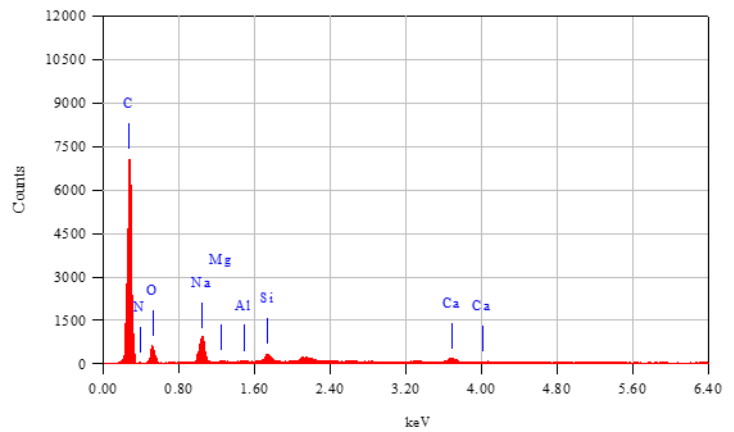
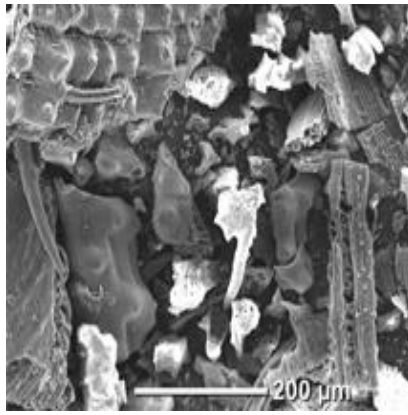
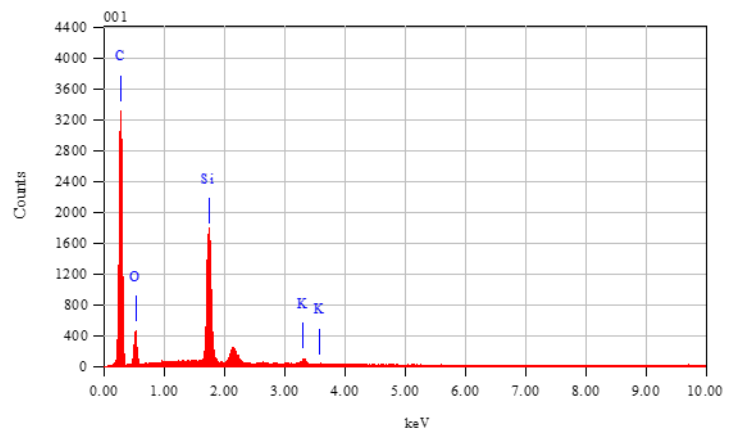
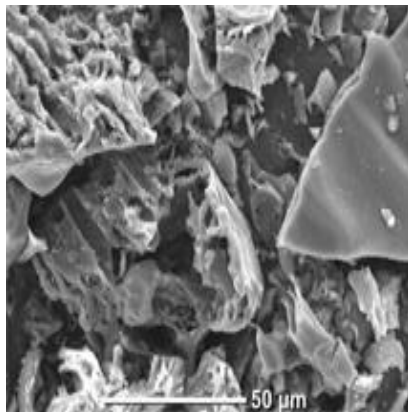
*a**б*

Рисунок 3.4 – Микрофотографии и спектры рентгеноспектрального микроанализа элементов исходной рисовой шелухи (*a*) и карбонизата (*б*)

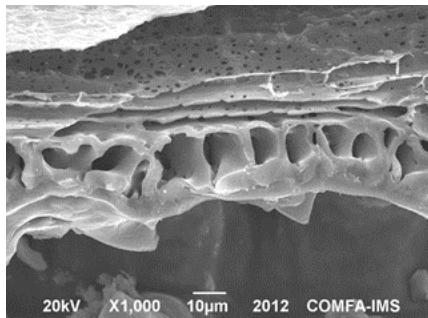
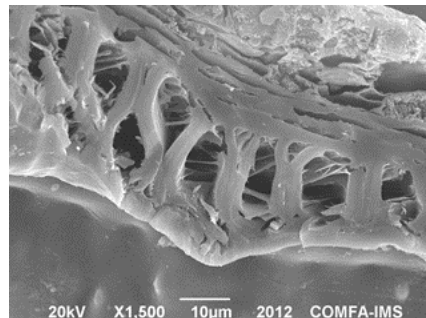
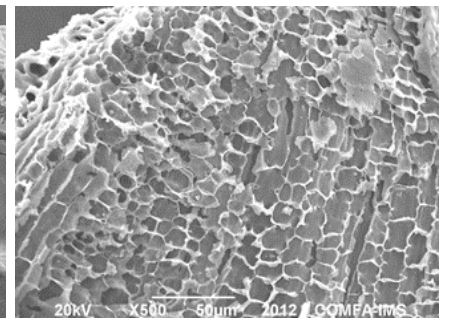
*a**б**в*

Рисунок 3.5– Микрофотографии поперечного среза карбонизата, полученного при 600 (*a*) и 850 °С (*б*), и поверхности внешнего слоя материала (*в*)

Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что углерод в карбонизате, полученном при прогреве рисовой шелухи при 600 °С, присутствует в рентгеноаморфном состоянии (рисунок 3.6).

Вместе с тем на рентгенограмме присутствуют рефлексы, соответствующие кристаллическому диоксиду кремния и кремниевой кислоте.

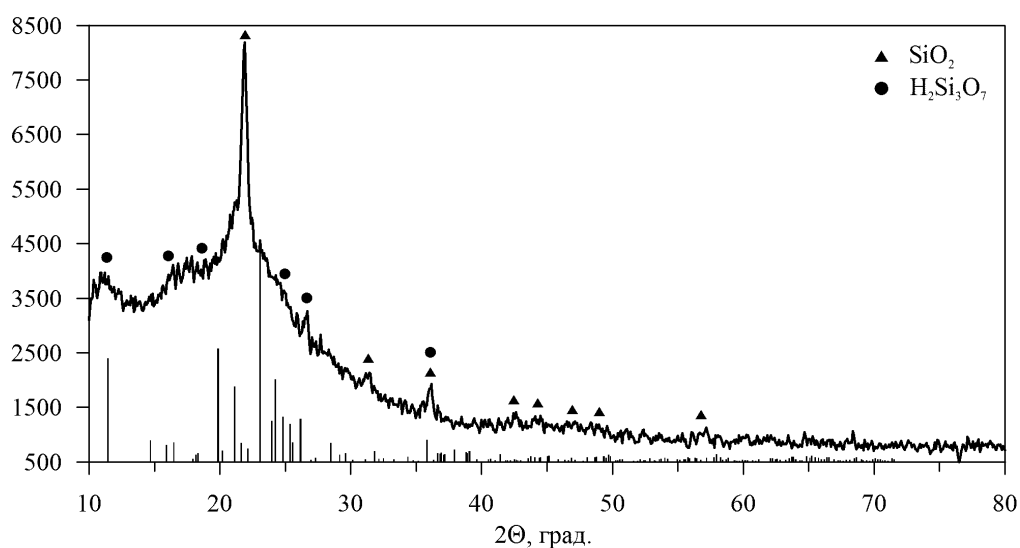


Рисунок 3.6 – Рентгенограмма карбонизата, полученного при прогреве рисовой шелухи при 600 °С

Дальнейший прогрев РШ до 850 °С приводит к возрастанию макropористой структуры с увеличением размеров блоков и агрегатов кремнистой составляющей. Также происходит удаление углерода, препятствующего доступу к закрытой внутренней пористой структуре. Кремний, образующийся в процессе естественной эволюции рисовой шелухи, распределяется в материале в виде монокремниевой кислоты, которая перемещается к внешней оболочке шелухи, где в результате испарения и концентрирования она превращается в целлюлозо-кремнеземную мембрану [11, 12]. Это обуславливает образование поверхностной «кремнеземной сетки» (рисунок 3.5 в), которая отчетливо видна на поверхности внешнего слоя материала. Размер ячеек «сетки» больше (10–25 мкм), чем размер макропор. Вместе с тем развитая система сквозных пор в нормальном к наружной поверхности материала направлении при данной температуре не сформирована. Возможно, это связано с конденсацией выделяющихся смолистых веществ, образующихся при термической деструкции целлюлозы и особенно лигнина.

В дальнейшем этот нежелательный эффект может привести к затруднению в доставке реагентов внутрь углеродной матрицы на стадии активации. Поэтому проведение карбонизации при высоких температурах нецелесообразно для процесса производства активированного углеродного материала.

Исходя из изложенного, можно заключить, что процесс карбонизации РШ целесообразно проводить при температуре 600 °С: пиролиз основной части органических компонентов к этой температуре завершен, а процесс смолообразования находится на начальной стадии. Масса карбонизата после прогрева выше 600 °С в инертной среде изменяется незначительно, на 4,78 % (рисунок 3.2 б) и обусловлена удалением углерода в виде СО и СО₂, что снижает выход карбонизата, и этот процесс можно считать негативным. Полученные результаты согласуются с литературными данными для процесса пиролиза РШ, приведенными для других объектов исследований [127, 131].

3.3 Процессы выделения диоксида кремния из продукта карбонизации рисовой шелухи

Выделение диоксида кремния из продукта карбонизации рисовой шелухи можно осуществить двумя методами: физическим и химическим.

Физический метод разделения твердых дисперсных материалов иногда называют сухой флотацией. Он основан на разнице плотностей компонентов разделяемой смеси. В химическом методе для выделения SiO₂ из карбонизата используется процесс выщелачивания химическими реагентами.

3.3.1 Физический метод выделения диоксида кремния из карбонизата

Физический метод выделения диоксида кремния из карбонизата был апробирован на экспериментальной установке, приведенной на рисунке 2.3.

Предполагаем, что частицы углеродного материала и диоксида кремния имеют сферическую форму. При обтекании потоком воздуха частицы сферической формы закон Стокса имеет вид:

$$T = 6\pi\eta r\omega, \quad (3.4)$$

где T – сила лобового сопротивления; η – динамический коэффициент вязкости воздуха; ω – скорость потока воздуха; r – радиус частицы.

Уравнение (3.4) справедливо при условии

$$\text{Re} = \frac{\omega d}{\nu} < 1, \quad \nu = \frac{\eta}{\rho},$$

где ν – кинематический коэффициент вязкости воздуха; ρ – плотность воздуха.

С другой стороны, сила сопротивления выражается через сопротивление давления, и записывается в виде:

$$T = c_x \frac{\rho \omega^2}{2} S, \quad (3.5)$$

где c_x – коэффициент лобового сопротивления тела; S – площадь, характеризующая поперечный размер тела; ρ – плотность воздуха.

Из уравнений (3.4) и (3.5) для сферической частицы, в пределах справедливости закона Стокса, можно выразить коэффициент лобового сопротивления тела через критерий Рейнольдса:

$$c_x = \frac{24}{\text{Re}}. \quad (3.6)$$

Для корректного проведения экспериментов необходимо осуществить проверку справедливости закона Стокса.

Рассмотрим одну частицу кремнезема во взвешенном состоянии, уравнение равновесия частицы имеет следующий вид [135]:

$$T + \frac{4}{3}\pi R^3 \rho g = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_s g, \quad (3.7)$$

где ρ_s и ρ – плотность кремнезема и воздуха, соответственно.

Отсюда имеем:

$$T = \frac{4}{3} \pi R^3 g (\rho_s - \rho). \quad (3.8)$$

После преобразования из уравнений (3.5) и (3.8) получим:

$$\omega = \frac{8Rg(\rho_s - \rho)^{1/2}}{3c_x \rho}. \quad (3.9)$$

Предположим, что для частицы диаметром $D=2R=10^{-5}$ м закон Стокса справедлив, тогда подставляя (3.6) в (3.9) и получим выражение:

$$\omega = \frac{2R^2 g (\rho_s - \rho)}{9\eta}. \quad (3.10)$$

При температуре 25 °С имеем следующие значения плотности и вязкости воздуха и материала [136, 137]:

- плотность воздуха $\rho=1,184$ кг/м³;
- динамический коэффициент вязкости воздуха $\eta=1,85 \cdot 10^{-5}$ кг/(м·с);
- плотность кремнезема $\rho_s=2650$ кг/м³;
- ускорение свободного падения $g=9,81$ м/с²;
- плотность углерода $\rho_c=1800$ кг/м³.

Используя эти данные, рассчитываем значение скорости:

$$\omega = \frac{2R^2 g (\rho_s - \rho)}{9\eta} = \frac{2 \times 10^{-10} \times 9,8 \times (2650 - 1,184)}{9 \times 1,85 \times 10^{-5}} = 7,803 \times 10^{-3} \text{ м / с }.$$

При полученном значении скорости рассчитываем критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{\omega \rho D}{\eta} = \frac{7,803 \times 10^{-3} \times 1,184}{1,85 \times 10^{-5}} = 4,9 \times 10^{-3}.$$

Видно, что соблюдается условие $Re \ll 1$, то есть закон Стокса справедлив для сферической частицы с диаметром 10^{-5} м.

Аналогично проводим расчет скорости для сферической частицы с диаметром $5 \cdot 10^{-5}$ м и получаем

$$\omega = 0,195 \text{ м / с }.$$

В этом случае значение критерия Рейнольдса равно 0,624, что также удовлетворяет условию $Re=0,624 < 1$. Расчет показывает, что для частицы

диаметром больше $5 \cdot 10^{-5}$ м $Re > 1$ и не выполняется справедливость закона Стокса.

Таким образом, карбонизат измельчают до размера частиц менее $5 \cdot 10^{-5}$ м и подвергают разделению при различных значениях расхода воздуха. Размеры полученных частиц рассчитываются для различных значений расхода воздуха ($Q = S \cdot \omega$) с использованием уравнения (3.11):

$$R = \sqrt{\frac{9\eta\omega}{2g(\rho_x - \rho)}}. \quad (3.11)$$

Результаты экспериментов по разделению диоксида кремния и углеродного материала при различных расходах воздуха и расчет размеров полученных частиц при соблюдении закона Стокса представлены в таблицах 3.2, 3.3, 3.4.

Таблица 3.2 – Зависимость размера полученных частиц от расхода воздуха

Расход воздуха, м ³ /ч	0,23		0,50		1,00	
Размер полученных частиц, d·10 ⁵ м	SiO ₂	C	SiO ₂	C	SiO ₂	C
	2,57	3,1	3,8	4,57	5,37	6,46

Из таблицы 3.2 следует, что размеры разделяемых частиц закономерно увеличиваются с ростом расхода воздуха. При постоянном расходе воздуха рассчитанный средний размер частиц, содержащих преимущественно углерод, больше размера частиц, содержащих преимущественно диоксид кремния. Вместе с тем разница в размерах невелика и составляет 15–17 %.

Таблица 3.3 – Зависимость выхода продуктов разделения от расхода воздуха

Расход воздуха, м ³ /ч	0,23	0,50	1,00
Исходная масса, г	1000		
Масса M1, г	180	210	230
Масса M2, г	820	790	770

Таблица 3.4 – Зависимость содержания углерода в продуктах М1 и М2 от расхода воздуха до и после отделения

Расход воздуха, м ³ /ч	Содержание углерода, % мас.		
	в карбонизате	в продукте М1	в продукте М2
0,23	55,0	62,5	44,0
0,50	55,0	57,7	51,0
1,00	55,0	59,7	49,0

Из таблиц 3.3 и 3.4 видно, что содержание углерода в продукте М1 во всех режимах увеличилось по сравнению с исходным содержанием, а содержание углерода в продукте М2 уменьшилось. С увеличением расхода воздуха выход продукта М1 увеличивается, но незначительно, а содержание углерода имеет тенденцию к снижению.

Физический метод выделения SiO₂ оказался малоэффективным, так как, во-первых, плотность диоксида кремния и углерода различаются не очень сильно, во-вторых, каждая индивидуальная частица карбонизата не состоит только из SiO₂ и углерода, а имеет в своем составе тот и другой материал в различных соотношениях (состав неоднородный). Кроме этого частицы имеют различный условный диаметр, т.е. частицы углерода с большим размером могут попадать в продукт М2. Поэтому при разделении карбонизата на диоксид кремния и углерод методом сухой флотации не стоит ожидать удовлетворительных результатов, а следует считать эту операцию как предварительное концентрирование того или другого материала. Указанный метод разделения может быть использован для предварительной классификации карбонизата с целью получения продукта с преимущественным содержанием диоксида кремния, который находит применение в производстве карбида кремния [138–140], а продукт, содержащий преимущественно углерод, для выделения SiO₂ химическим методом и активации углеродного материала.

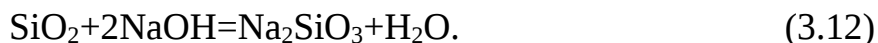
3.3.2 Химический метод выделения диоксида кремния из карбонизата

Для получения диоксида кремния из рисовой шелухи предложено достаточно много способов, описанных в аналитическом обзоре литературы. Вместе с тем многие из них [16–18] базируются на полном удалении органической части сырья с образованием зольного остатка. Основным компонентом золы является SiO_2 , который в зависимости от предложенного способа содержит различное количество примесей.

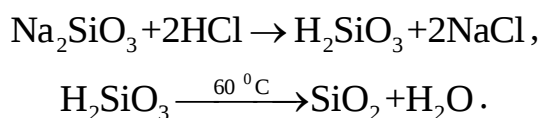
Для достижения поставленной в диссертационной работе цели – получение углеродного материала – из проанализированных в обзоре литературы приемов подходит метод карбонизации исходного сырья (РШ) с последующим выщелачиванием диоксида кремния [19, 141].

Химический метод выделения основан на реакции между диоксидом кремния и гидроксидом натрия с образованием раствора силиката натрия, из которого растворами минеральных кислот (соляной, серной) осаждают гель диоксида кремния [142].

При разделении карбонизата методом сухой флотации получен продукт М1 с содержанием диоксида кремния 45 и углерода 55 % мас., который использован для отработки режимов процессов выделения SiO_2 методом выщелачивания и осаждения. На первой стадии карбонизат обрабатывался раствором гидроксида натрия по реакции:



Вторая стадия заключалась в осаждении диоксида кремния из силиката натрия с использованием соляной кислоты по реакции:



В ходе экспериментов на первой стадии процесса исследовалось влияние концентрации NaOH , соотношения NaOH /карбонизат, температуры и давления на эффективность выделения диоксида кремния. Соотношение NaOH /карбонизат введено в параметры процесса из следующих соображений. Из уравнения (3.12) видно, что для выделения 60 г SiO_2

требуется 80 г NaOH, а для выделения 45 г SiO₂ (содержание диоксида кремния в 100 г карбонизата) требуется 60 г NaOH, т.е. соотношение NaOH/карбонизат равно 0,6. Точное дозирование компонентов в данном случае можно осуществить на основе весового метода, поэтому на первом этапе карбонизат смешивается с сухим гидроксидом натрия, а вода добавляется в автоклав в рассчитанном для необходимой концентрации раствора NaOH количестве.

Для сокращения числа опытов был составлен полный факторный эксперимент 2³ [143], основанный на предварительных результатах, со следующими интервалами значений переменных: концентрация щелочи (3–6 М), соотношение NaOH/карбонизат (0,3 – 0,6), температура (100–133 °С), которая соответствовала при автоклавировании интервалу давлений (0,1–0,3 МПа). Результаты экспериментов по выделению диоксида кремния из карбонизата рисовой шелухи химическим методом сведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Результаты экспериментов по выделению диоксида кремния из карбонизата химическим методом

Температура, °С	Концентрация NaOH, М	Соотношение NaOH / карбонизат	Содержание SiO ₂ , % мас.		Степень выделения SiO ₂ , %
			до выделения	после выделения	
100	3	0,3	45,0	40,0	11,0
	3	0,6	45,0	36,0	20,0
	6	0,3	45,0	38,0	16,0
	6	0,6	45,0	23,0	48,9
133	3	0,3	45,0	15,0	67,0
	3	0,6	45,0	18,0	60,0
	6	0,3	45,0	22,0	51,0
	6	0,6	45,0	1,5	95,6

Полное уравнение регрессии, описывающее процесс, имеет следующий вид [143]:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3, \quad (3.13)$$

где y – степень выделения диоксида кремния; X_1 – температура; X_2 – концентрация NaOH; X_3 – соотношение NaOH/карбонизат.

Коэффициенты уравнения регрессии определяются по выражению:

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_{ji} Y_i \quad (3.14)$$

и имеют следующие значения:

$$\begin{array}{lll} b_0 = 46,10 & b_3 = 10,00 & b_{23} = 9,44 \\ b_1 = 22,20 & b_{12} = -1,79 & b_{123} = 3,33 \\ b_2 = 6,67 & b_{13} = -0,54 & \end{array}$$

Для оценки значимости коэффициентов по критерию Стьюдента необходимо определить дисперсию воспроизводимости:

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{\mu=1}^3 (y_{\mu}^0 - \bar{y}^0)^2}{2}. \quad (3.15)$$

С этой целью в центре плана поставлены три дополнительных опыта и получены следующие результаты для y :

$$y_1^0 = 19,00 \quad y_2^0 = 18,30 \quad y_3^0 = 22,00$$

Рассчитанное на основании выражения (3.15) значение $S_{\text{воспр}}^2 = 3,86$, при котором дисперсия в определении коэффициентов, вычисленная по выражению

$$S_{bj} = \frac{S_{\text{воспр}}}{\sqrt{N}}$$

составляет 0,69.

Оценим значимость коэффициентов по критерию Стьюдента:

$$t_{bj} = \frac{|b_{bj}|}{S_{bj}}$$

$t_0 = 66,50$	$t_3 = 14,30$	$t_{23} = 13,60$
$t_1 = 32,00$	$t_{12} = 2,60$	$t_{123} = 5,00$
$t_2 = 9,60$	$t_{13} = 0,80$	

Табличное значение критерии Стьюдента для уровня значимости $p = 0,05$ и числа степеней свободы $f=2$ $t_p(f)=4,3$. Таким образом, коэффициенты b_{12} , b_{13} незначимы и их следует исключить из уравнения. После исключения незначимых коэффициентов уравнение регрессии имеет вид:

$$y=46,10+22,22X_1+6,67X_2+10X_3+9,44X_2X_3+3,33X_1X_2X_3 \quad (3.16)$$

Проверяем адекватность полученного уравнения по критерию Фишера:

$$F = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_{\text{воспр}}^2},$$

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^8 (y_i - \hat{y}_i)^2}{S_{\text{воспр}}^2} = 12,40.$$

Тогда $F=3,20$. Табулированное значение критерия Фишера для $p = 0,05$, $f_1 = 5$, $f_2 = 2$, $F_{1-p}(f_1, f_2) = 19,30$. Следовательно, полученное уравнение адекватно описывает эксперимент.

Из уравнения (3.16) видно, что температура имеет самое значительное влияние на степень выделения диоксида кремния (коэффициент температуры имеет самое больше значение): с увеличением температуры степень выделения увеличивается. При температуре 100°C , соотношении $\text{NaOH}/\text{карбонизат}$, равном $0,3$, и $C_{\text{NaOH}} = 6\text{M}$, степень выделения достигает только 16% . При увеличении соотношения $\text{NaOH}/\text{карбонизат}$ до $0,6$ степень выделения достигает уже $48,9\%$. При повышении температуры до 133°C степень выделения SiO_2 значительно увеличивается и составляет 51% при $C_{\text{NaOH}} = 3\text{M}$ и $95,6\%$ при $C_{\text{NaOH}} = 6\text{M}$. Значительное влияние температуры на степень выделения объясняется тем, что реакция (3.12) является эндотермической ($\Delta H=55,5$ кДж/моль), и с повышением температуры

протекает в направлении образования продуктов. Кроме этого, увеличение температуры приводит к росту скорости процесса выщелачивания и уменьшению вязкости реакционной смеси.

С увеличением концентрации NaOH степень выделения повышается, тем не менее, влияние концентрации раствора гидроксида натрия меньше, чем температуры. При температуре 133 °С и соотношении NaOH/карбонизат, равном 0,6, увеличение концентрации NaOH от 3М до 6М приводит к росту степени выделения диоксида кремния от 60 до 95,6 %. Дальнейшее увеличение концентрации вызывает затруднение при фильтровании полученной суспензии на следующем этапе производства. Также симбатно действует на степень выделения соотношение NaOH/карбонизат – с его увеличением степень выделения возрастает. Увеличение соотношения NaOH/карбонизат выше значения 0,6 не выгодно, так как опыт с соотношением NaOH/карбонизат, равном 0,9, показал, что степень выделения увеличивается незначительно, в то время как использование большого количества NaOH снижает экономическую эффективность процесса.

На рентгенограмме углеродного материала, полученного после выделения диоксида кремния из карбонизата, не фиксируются рефлекссы кристаллического диоксида кремния (рисунок 3.7).

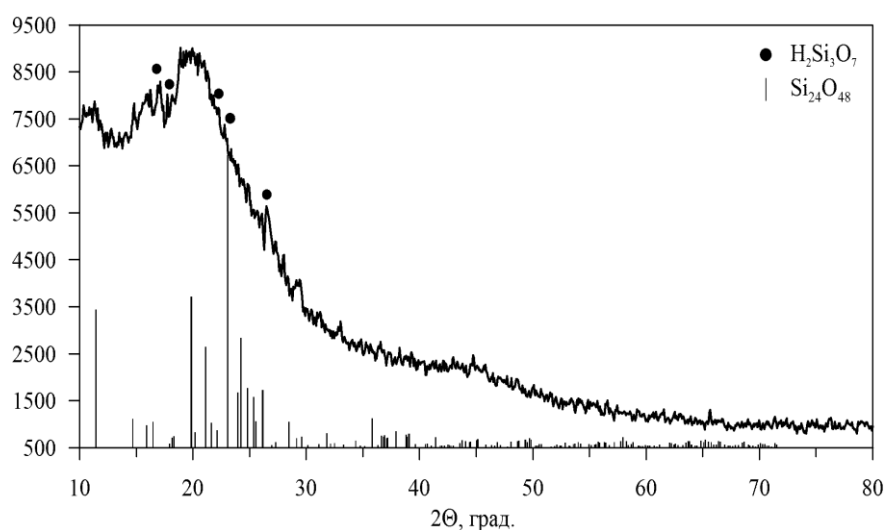


Рисунок 3.7 – Рентгенограмма углеродного материала, образующегося после выделения диоксида кремния из карбонизата, полученного при 600 °С

Результаты элементного анализа показывают (таблица 3.6) существенное уменьшение содержания кремния в материале до 1,23 % мас. после выделения SiO_2 .

Таблица 3.6 – Элементный состав продукта карбонизации рисовой шелухи и углеродного материала, полученного после выделения диоксида кремния из карбонизата

Образец	Содержание элемента, % мас.									C/H
	C	H	O	N	K	Si	Ca	Mg	Al	
Продукт карбонизации	44,10	1,36	26,17	0,73	1,68	25,00	0,49	0,38	0,09	32,43
Углеродный материал после выделения SiO_2 из карбонизата	71,45	2,51	21,16	0,82	1,74	1,23	0,56	0,41	0,12	28,47

Следует также отметить увеличение содержания углерода (до 71,45 % мас.) в материале и, как следствие, соотношения углерода к водороду до 28,47. Последнее означает [144], что формируется устойчивая углеродная матрица материала – структура будущего активированного углеродного материала. Содержание остальных элементов в материале существенно не изменилось.

Выводы по главе 3

1. ИК-спектр рисовой шелухи содержит основные полосы поглощения лигнина в интервалах 1593–1605, 1709–1738 см^{-1} , целлюлозы 895, 1035, 1065, 1320, 1375, 1425, 1460, 1640, 2853, 2935 см^{-1} и гемицеллюлозы 1740, 2800–3000, 3200–3600 см^{-1} . Присутствие кремнеземной составляющей подтверждается появлением интенсивных полос в интервале низких частот 795–1300 см^{-1} . Полосы поглощения в интервале 798–800 и 1087–1099 см^{-1} отвечают деформационным и валентным колебаниям силоксановых связей Si–O–Si.

2. Сжигание рисовой шелухи в токе воздуха по данным ДТА приводит к уменьшению массы материала на 87,70 % в интервале температур 250–520 °С за счет термоокислительной деструкции (ТОД) целлюлозы и лигнина, входящих в углеродсодержащую составляющую РШ. Об этом свидетельствуют два экзотермических эффекта с максимумами при температурах 370 и 485 °С. При этом основная убыль массы обусловлена удалением CO_2 , CO и H_2O , образующихся при ТОД. Выход твердого остатка при ТОД незначителен (около 10 % мас.), и получать углеродные материалы данным способом нецелесообразно.

3. Прогрев исходного материала до 520 °С приводит к убыли массы на 60,02 %, а до 600 °С – на 62,31 %. Интенсивный эндотермический эффект с минимумом при 342 °С характеризует резкое выделение CO_2 , CO и H_2O за счет термодеструкции, преимущественно, целлюлозы. Слабовыраженный минимум при 520 °С обуславливает протекание эндотермических процессов, выделения CO_2 и CO при завершении разложения лигнина. Эндотермические эффекты регистрируются на фоне широкого экзотермического эффекта в интервале 220–900 °С, соответствующего деструкции целлюлозы и лигнина.

4. Полученный при 600 °С карбонизат характеризуется уменьшением содержания кислорода с 44,42 до 26,17 % мас., водорода с 5,33 до 1,36 % мас. и увеличением содержания кремния с 7,00 до 25,00 % мас. относительно исходного сырья. При карбонизации формируются агрегаты твердых частиц, состоящие из слоистых образований с развитой структурой макропор (10–12 мкм), соизмеримых с размерами пор исходной шелухи, и межслоевые протяженные пространства с поперечным размером 2–3 мкм, которые можно отнести к щелевидным порам. В газе пиролиза, согласно масс-спектрометрическому анализу превалирует содержание CO_2 , CO , H_2O .

5. Полученное уравнение регрессии адекватно описывает процесс выщелачивания диоксида кремния из карбонизата, при варьировании параметров: температура в интервале 100–133 °С, концентрация гидроксида натрия в растворе от 3 до 6 М, соотношения NaOH /карбонизат 0,3 и 0,6.

Максимальная степень выделения SiO_2 достигает 95,6 % при следующих параметрах процесса: температура 133 °С, концентрация NaOH в растворе 6 М, соотношение NaOH/карбонизат равно 0,6.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АКТИВАЦИИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПОСЛЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ КАРБОНИЗАТА

Активация – самый ответственный этап производства активированного углеродного материала. В процессе активации меняется пористая структура материала за счет формирования пор определенного диаметра. Характеристики полученных после активации углеродных материалов зависят от многих факторов, основными из которых являются следующие:

- физико-химические и структурные характеристики карбонизата, зависящие от вида исходного сырья, условий проведения процесса карбонизации;
- физико-химические характеристики активирующего агента;
- условия и режимы проведения активации.

Для парогазовой (физической) активации используются газы или пары легколетучих веществ, которые за счет диффузии по поровому пространству, сформированному в процессе карбонизации, проникают от внешней поверхности материала вглубь углеродной матрицы, создавая вторичную пористость при вскрытии микропор, имеющихся в карбонизате. При этом размер микропор незначительно увеличивается, развитие мезо- и макропор практически не происходит.

Химическая активация основана на процессе формирования пор за счет паровой или газовой фазы, выделяющейся в результате термической деструкции химических веществ. Направление движения газовых (паровых) потоков осуществляется изнутри углеродной матрицы к поверхностным слоям материала.

Процессы парогазовой и химической активации сопровождаются реакциями реагентов с углеродом, как на наружной поверхности частиц, так и внутри пор твердого тела.

4.1 Исследование процесса парогазовой активации карбонизата

Для получения активированного углеродного материала углеродный материал, полученный после выделения SiO_2 из карбонизата рисовой шелухи, подвергался активации с использованием диоксида углерода и водяного пара при температурах 700 и 850 °С, давлении 0,11 МПа и различных расходах активирующих агентов.

В процессе парогазовой активации диоксид углерода и водяной пар взаимодействуют с функциональными группами остаточных органических соединений. Также происходит взаимодействие активаторов с углеродом, из-за которого выход активированного углеродного материала не превышает 75 %, и описывается следующими реакциями:



При удалении атомов углерода в процессе активации в углеродной матрице образуются вакансии, которые формируют в углеродном материале пористую структуру, изменяя размеры пор (чаще всего проявляется тенденция к образованию большого количества микропор), увеличивая свободный объем. В конечном итоге, это приводит к увеличению площади удельной поверхности материала.

В связи с тем, что химические связи $\text{C}=\text{O}$ в молекулах диоксида углерода более устойчивые (энергия разрыва связи 758,4 кДж), по сравнению со связью $\text{O}-\text{H}$ в молекулах воды (энергия разрыва связи 460,9 кДж), а газокинетический диаметр молекулы воды (0,265 нм) меньше, чем молекулы диоксида углерода (0,330 нм), молекулы диоксида углерода взаимодействуют с атомами углерода в поровом пространстве с меньшей активностью по сравнению с молекулами воды.

Молекулы диоксида углерода имеют линейную геометрическую структуру (рисунок 4.1 а), и во время активации они могут диффундировать внутрь углеродной матрицы, реагируя с атомами углерода и развивая систему пор, или двигаться в горизонтальном направлении, взаимодействуя с

поверхностными атомами углерода по реакции (4.2), что приводит к потере углерода, не развивая внутреннюю пористую структуру.

Так как молекула воды является полярной, водородные связи между молекулами воды неустойчивы и легко разрушаются при высоких температурах. Молекула воды имеет структуру равнобедренного треугольника. Угол между связями атома кислорода с двумя атомами водорода составляет $104,45^\circ$, длина связи $0,9584 \text{ \AA}$ (рисунок 4.1б) [118].

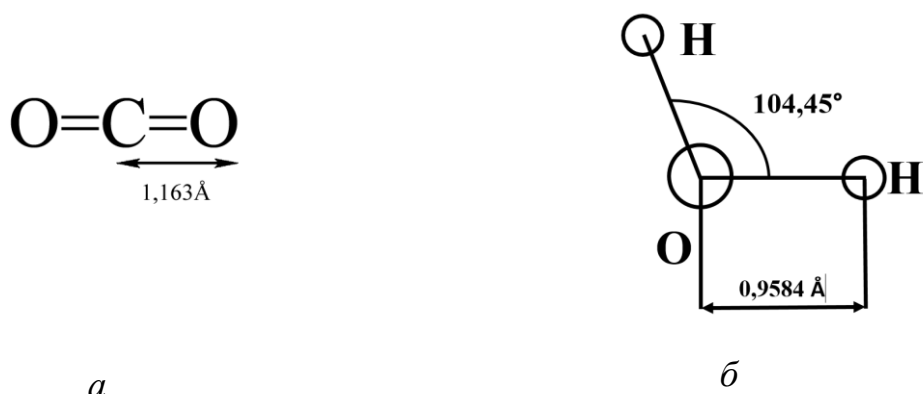


Рисунок 4.1 – Геометрические структуры молекулы воды (а) и диоксида углерода (б)

Для того, чтобы атом кислорода контактировал с атомами углерода в глубине углеродной матрицы, диаметр пор должен быть больше, чем размер молекулы воды. В случае, когда скорость потока пара низкая, активация имеет тенденцию протекать на поверхности частиц, удаляя атомы углерода. С увеличением скорости потока пара увеличивается вероятность того, что молекулы проникают в глубину углеродной матрицы. Вместе с тем, если значения расхода пара превышают оптимальные, молекулы воды агрегируют, проникновение агрегатов в матрицу приводит к разрушению пористой структуры [145].

Регулирование таких параметров как температура процесса, расход пара (газа) и время активации (выдержки при заданной температуре) позволяет управлять процессами активации, то есть получать

активированный углеродный материал с требуемыми характеристиками. Установление точных количественных зависимостей, связывающих степень активирования с изменениями в пористой структуре, и активности углеродного материала затруднено, поскольку карбонизат, полученный при разных температурных режимах, обладает переменными характеристиками, меняющимися от партии к партии. Вместе с тем исследования, проведенные разными учеными указывают на то, что интервал управляемого температурного воздействия водяного пара и диоксида углерода при парагазовой активации лежит в пределах 700–950 °С [30–35]. Время активации в большой степени зависит от объемов загружаемого материала, способа введения и количества активаторов, гидродинамического режима проведения процесса, и, как правило, устанавливается экспериментально. Непременным условием является: не допустить существенного снижения выхода активированного углеродного материала.

Активация углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата РШ, проводилась на установке, приведенной на рисунке 2.2. Для экспериментов использовали навеску материала, равную 40 г.

Результаты экспериментов по активации материала с использованием диоксида углерода и водяного пара представлены в таблице 4.1. Из таблицы 4.1 следует, что увеличение температуры процессов активации, с использованием как водяного пара, так и диоксида углерода, с 700 до 850 °С однозначно приводит к увеличению пористости материала. Об этом свидетельствует рост площади удельной поверхности на 14–18 % при использовании в качестве активатора водяного пара и на 16 % при действии диоксида углерода (время выдержки 1 час). При времени активации 5 часов прирост площади удельной поверхности при использовании диоксида углерода достигает 24 %, но закономерно уменьшается выход готового продукта за счет удаления углерода. Увеличение расхода водяного пара приводит к снижению $S_{\text{уд}}$, что подтверждает вывод ученых [146] об отрицательном влиянии избыточного расхода водяного пара на размер пор и

общее значение пористости материала. Так, при увеличении расхода пара с 0,08 до 0,16 $\text{дм}^3/\text{мин}$, $S_{\text{уд}}$, рассчитанная для образца, активированного при 850 °С, уменьшилась с 1345 до 1239 $\text{м}^2/\text{г}$. Такая же тенденция наблюдается при увеличении времени выдержки с 1 часа до 5 часов. Вместе с тем для процесса активации диоксидом углерода такая закономерность не обнаружена. Выход активированного углеродного материала выше, чем при использовании водяного пара, особенно при малом расходе, равном 0,1 $\text{дм}^3/\text{мин}$. Значения площади удельной поверхности материала ниже в среднем на 12–22 % при тех же температурах активации. При одинаковых температурах и расходах пара (газа) увеличение времени активации с 1 до 5 часов приводит к уменьшению значений площади удельной поверхности. Так, например, значение площади удельной поверхности материала, активированного водяным паром, уменьшилось с 1345 до 1198 $\text{м}^2/\text{г}$ при температуре активации 850 °С и расходе пара 0,08 $\text{дм}^3/\text{мин}$.

Это можно объяснить тем, что при увеличении времени активации, т.е. времени контакта реагентов, реакция водяного пара с углеродом протекает с разрушением уже сформированной углеродной структуры, что приводит к уменьшению доли микропор. Такая же тенденция сохраняется при активации материала диоксидом углерода. Таким образом, установлено, что в условиях проведения экспериментов увеличение времени выдержки при активации с 1 до 5 часов не оказывает положительного влияния на увеличение пористости материала, кроме того, это приводит к дополнительным потерям углерода с образовавшимися и удаляющимися газами, преимущественно в виде CO.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что увеличение расхода пара (газа), также как увеличение времени активации, не дает существенного преимущества, так как с увеличением расхода диоксида углерода площадь удельной поверхности полученного углеродного материала возрастает незначительно, а с увеличением расхода водяного пара снижается.

Таблица 4.1 – Результаты парогазовой активации углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата

Температура активации, °C	Расход водяного пара, $\text{дм}^3/\text{мин}$	Выход АУ, %	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Температура активации, °C	Расход CO_2 , $\text{дм}^3/\text{мин}$	Выход АУ, %	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
Время активации – 1 час							
700	0,08	50	1113	700	0,1	73	891
850	0,08	50	1345	850	0,1	73	1054
700	0,16	60	1089	700	0,5	60	924
850	0,16	50	1239	850	0,5	56	1097
Время активации – 5 часов							
700	0,08	55	1092	700	0,1	75	780
850	0,08	50	1198	850	0,1	60	1023
700	0,16	60	1198	700	0,5	75	816
850	0,16	60	1102	850	0,5	61	1064

При одинаковых условиях во всех случаях активация водяным паром позволяет получать углеродный материал с большими значениями площади удельной поверхности, чем активация диоксидом углерода. Это, скорее всего, связано с особенностью геометрических структур молекул диоксида углерода и воды.

Как отмечалось, газокинетический диаметр молекулы воды (0,265 нм) меньше, чем молекулы диоксида углерода (0,330 нм) [147], поэтому при активации молекулы воды легче проникают в глубину углеродной матрицы, в то время как молекулы диоксида углерода имеют тенденцию реагировать с атомами углерода в приповерхностном слое, что приводит к удалению углерода, не изменяя существенно структуру углеродной матрицы в глубине материала. Вместе с тем за счет меньшей активности взаимодействия CO_2 с углеродом в порах удаление СО по реакции (4.2) менее интенсивно и выход активированного углеродного материала выше, чем при реакции углерода с водяным паром.

Наилучшие результаты получены при активации с водяным паром. При этом площадь удельной поверхности материала составила 1345 м²/г при температуре активации 850 °С и расходе пара 0,08 дм³/мин. Хорошие результаты при активации диоксидом углерода достигнуты при температуре 850 °С и расходе СО₂, равном 0,5 дм³/мин: площадь удельной поверхности составила 1097 м²/г.

При получении углеродных материалов методом парогазовой активации в качестве исходного вещества используется неактивированный углеродный материал, пористая структура которого сформирована в процессе карбонизации углеродсодержащего сырья. Развитие пористости в угле-сырце осуществляется в результате взаимодействия его с газообразными активирующими агентами, молекулы которых имеют различные структурные характеристики. Этот процесс протекает во многом самопроизвольно и не поддается точному регулированию в желаемом направлении.

4.2 Исследование процесса химической активации карбонизата

При химической активации, в отличие от парогазовой, активирующий агент равномерно распределен по всей массе материала и его воздействие на процессы, происходящие в исходном углеродсодержащем материале, проявляются на всех стадиях его превращения.

В присутствии неорганического активатора процесс формирования пористой структуры углеродного материала протекает в пределах пространства, занимаемого продуктами разложения органического вещества и активирующим агентом, поэтому образование структурных элементов углеродного материала и их сочетания между собой зависят от количества, подвижности и химической активности молекул и ионов активирующего агента. Роль активирующего агента в этом методе получения активированных углеродных материалов является определяющей и заключается в образовании однородной микропористой структуры, размеры

пор которой можно регулировать количеством введенного неорганического активатора [148].

При термообработке любого углеродсодержащего материала на начальной стадии разложения в нем зарождается большое число центров кристаллизации, одновременное возникновение которых, невысокая скорость их роста и выделение газообразных веществ приводят к образованию пористого углеродного скелета. Развитие объема микропор способны обеспечить только те неорганические активаторы, которые сохраняют подвижность с момента начала формирования структуры вплоть до завершения. В большинстве способов, описанных в литературе, в качестве активаторов используют растворы неорганических веществ, которыми пропитывают исходный неактивированный углеродный материал. Количественной характеристикой процесса активации является коэффициент пропитки, определяемый как отношение массы неорганического активатора к массе сухого обеззоленного углеродсодержащего сырья. Оптимальные условия активирования достигаются при значениях коэффициента пропитки для хлоридов металлов в пределах 0,6–0,8 г/г (60–80 % активатора), для сернистых соединений - 0,30–0,35 г/г (30–35 % активатора) [148], для фосфорной кислоты - 0,022–0,060 г/г (2,2–6,0 % активатора) [149]. Из приведенных данных видно, что расход активаторов для проведения процессов достаточно большой и с экономической точки зрения не всегда оправдан.

Активация с помощью щелочных растворов имеет свою особенность: диоксид углерода, выделяющийся на начальных стадиях разложения, взаимодействует с гидроксидами, образуя карбонаты, и активирующее действие щелочей будет определяться свойствами их углекислых солей.

К недостаткам данных способов активации можно отнести дополнительную стадию растворения неорганических веществ, а также более высокую стоимость используемых хлоридов по сравнению с карбонатами.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что активация карбонизата на начальном этапе может инициироваться выделяющимся по реакции (2.4) диоксидом углерода.

На процесс активации оказывает влияние присутствующая в карбонизате вода. Ее источниками являются, во-первых, вода, оставшаяся в неактивированном углеродном материале после стадий удаления диоксида кремния путем выщелачивания диоксида кремния растворами NaOH под давлением и промывки карбонизата от раствора Na_2SiO_3 на фильтре. Она удаляется при температуре 100 °С. Во-вторых, в карбонатах калия и натрия вода присутствует в виде кристаллогидратов (ГОСТ 10690-73, ГОСТ 5100-85) и попадает в смесь вместе с добавкой активатора.

В наших исследованиях химической активации подвергался углеродный материал, образующийся после выделения SiO_2 из карбонизата, полученного при 600 °С. Образцы для экспериментов готовили смешиванием сухих карбонатов калия или натрия с углеродным материалом в определенных соотношениях, обеспечивающих необходимое содержание добавки в смеси. При проведении процесса варьировались: содержание добавки в смеси, температура активации и время выдержки. Температура процесса активации при использовании твердых реагентов определяется температурой их плавления. Эксперименты проводились на установке, схема которой приведена на рисунке 2.2. Для проведения экспериментов были выбраны массовые количества карбонатов в смеси, равные 3, 6, 10, 13, 18 %, температуры – 700, 800, 850, 900 и 950 °С, прогрев материала осуществлялся в среде азота с выдержкой, равной 1, 2 и 3 часа. Основные результаты по активации карбонатами калия и натрия углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата, приведены в таблице 4.2.

Для определения содержания углерода в данной серии опытов применялся метод по ГОСТ 2408.1-95, площадь удельной поверхности рассчитывалась на основании определения йодного числа по ГОСТ 6217-74.

Таблица 4.2 – Результаты активации карбонизата с добавками карбонатов калия и натрия

Образец	Результаты активации			Образец	Результаты активации		
	Содержание углерода, % мас.	Выход АУ, % мас.	Площадь удельной поверхности, м ² /г		Содержание углерода, % мас.	Выход АУ, % мас.	Площадь удельной поверхности, м ² /г
Na3.850.1	88,2	86	649	K3.850.1	89,6	87	853
Na6.850.1	82,6	84	762	K6.850.1	85,2	85	871
Na10.850.1	80,3	82	962	K10.850.1	83,5	84	878
Na13.850.1	81,1	79	990	K13.850.1	82,8	84	934
Na18.850.1	80,4	69	898	K18.850.1	82,6	81	964
Na3.900.2	89,4	80	614	K3.900.2	88,2	85	918
Na6.900.2	84,7	79	723	K6.900.2	87,6	82	987
Na10.900.2	84,2	76	677	K10.900.2	84,6	81	1329
Na13.900.2	83,3	74	754	K13.900.2	86,1	79	1284
Na18.900.2	82,4	69	615	K18.900.2	76,4	76	994
Na10.850.2	74,2	84	754	K10.850.2	85,7	85	956
Na10.850.3	89,4	67	619	K10.850.3	87,3	74	934
Na10.900.1	82,6	84	794	K10.900.1	84,1	83	1129
Na10.900.3	86,1	65	614	K10.900.3	87,2	70	619
Na10.700.1	83,9	92	604	K10.700.1	84,4	90	732
Na10.800.1	79,6	87	864	K10.800.1	86,5	86	842
Na10.950.1	86,1	73	687	K10.950.1	83,3	83	976
Na10.700.2	89,3	92	723	K10.700.2	86,5	84	854
Na10.800.2	83,5	84	834	K10.800.2	84,4	85	888
Na10.950.2	90,5	61	615	K10.950.2	89,6	76	987
Обозначение маркировки образцов: K(Na)3 – массовое количество добавки карбоната калия (натрия), % мас.; 850 (900) – температура активации, °С; 1 (2, 3) – время выдержки в процессе активации, час.							

Из таблицы 4.2 следует, что технологические параметры процесса активации, такие как природа и массовое количество активатора,

температура и время выдержки существенно влияют на выход активированного углеродного материала, содержание углерода в образце и площадь удельной поверхности, характеризующую пористость материала. Представляется целесообразным рассмотреть полученные зависимости более подробно.

4.2.1 Исследование влияния состава и массового количества активатора в смеси на выход и содержание углерода в материале

Влияние температуры на процессы активации изучалось с помощью дифференциально-термического анализа. Результаты активации углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата, карбонатами калия и натрия с массовым количеством в смеси, равном 10 %, приведены на рисунках 4.2 и 4.3, соответственно.

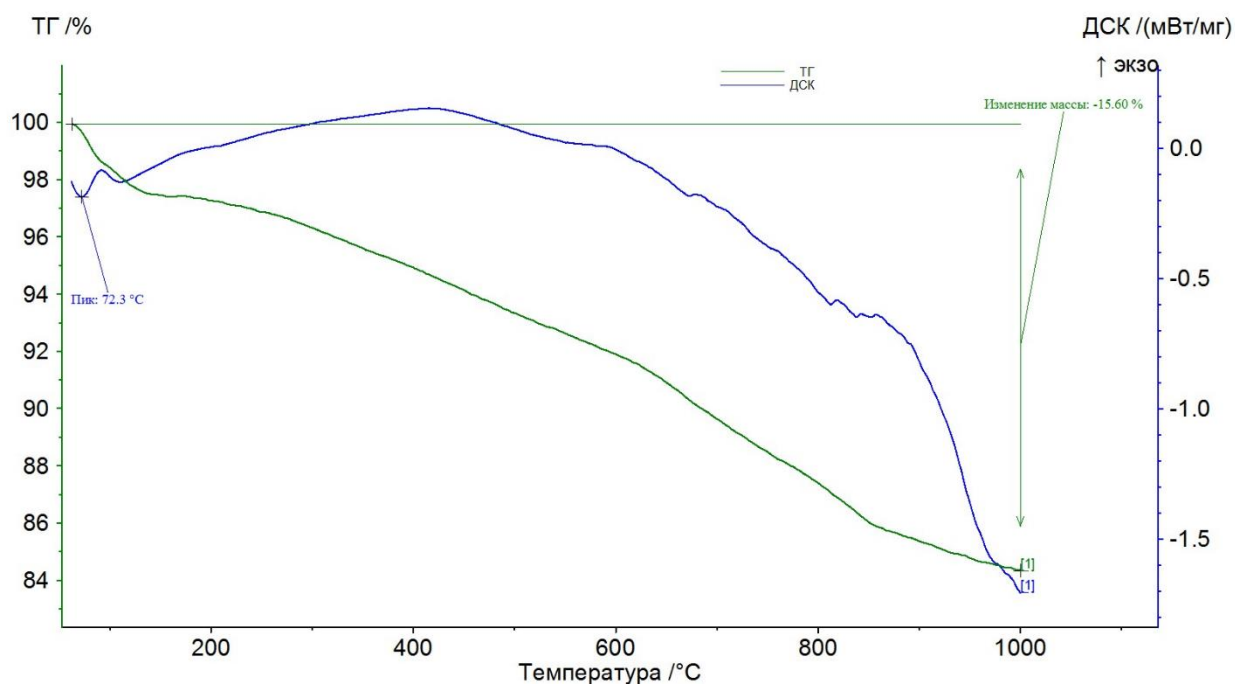


Рисунок 4.2 – Термограмма активации углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата, карбонатом калия с массовым количеством в смеси 10 %

Из представленных результатов (рисунок 4.2) видно, что вода, содержащаяся в смеси K_2CO_3 и углеродного материала, удаляется при температуре до 100 °C (эндотермический эффект на ДСК с минимумом при

72,3 °С) и процесс сопровождается незначительной убылью массы (~1,5 %). Количество воды, вводимое в смесь с карбонатом калия, незначительно, поскольку в десяти процентах добавки, содержащихся в образце, менее 0,5 % мас. Н₂О. В этом случае нет необходимости в стадии сушки материала перед активацией.

В карбонизате после прогрева при температуре 600 °С из углеродсодержащей части остается, в основном, лигнин. Широкие экзотермические эффекты, отмечаемые на ДСК (рисунок 4.2) в области температур 300–900 °С соответствуют его разложению. С ростом температуры от 120 до 1000 °С наблюдается уменьшение массы образца. Это объясняется взаимодействием углерода с карбонатом калия, которое начинается при температуре 200 °С за счет протекания реакции [150]:



Пары калия и СО были экспериментально обнаружены в газовой фазе во время реакции между углеродом и K₂CO₃ [151]. Как показали авторы, образовавшиеся атомы калия находятся в межплоскостном пространстве угля. Смежные графеновые плоскости фактически разделены из-за интеркаляции калия и, даже после его удаления, например, путем промывания водой или кислотой, перегруппированные или неупорядоченные графеновые листы углеродистого кристаллита не могут вернуться в исходное положение, оставляя поры и пустоты. Это приводит к получению активированного углеродного материала с высокой пористостью и специфическим значением площади поверхности [152]. В этих условиях возможно формирование щелевидных пор.

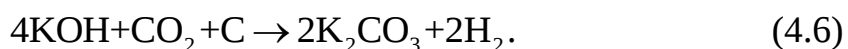
Развитие процесса активации сопровождается реакциями, приводящими к дегидрированию углеродсодержащего материала. Образование водорода возможно в присутствии K₂CO₃ при низких (~400 °С) температурах активации, поскольку известно, что карбонат калия подвергается термическому разложению в присутствии углерода по реакции:



Оксид калия, образованный по реакции (4.4), реагирует со структурной или кристаллизационной водой, а также водой, содержащейся в газах активации, с образованием КОН:



Как было показано ранее пары воды, хоть и в незначительном количестве, присутствуют в смеси газов в аппарате активации, и реакцией (4.5) пренебрегать нельзя. Гидроксид калия, образующийся по реакции (4.5) реагирует с CO_2 , выделившимся в результате реакции (4.4), а также с углеродом с выделением водорода по реакции:



Эта реакция термодинамически возможна при температуре до 400 °C [153].

Авторами работы [154] было замечено, что экспериментальная кривая (гладкая линия – Experimental) убыли массы (максимум около 400 °C) имеет сдвиг в область более низкой температуры (рисунок 4.3), по сравнению с положением максимума на расчетной или теоретической кривой (Calculated). Такой сдвиг скорости потери массы в сторону более низкой температуры (ниже 400 °C) объясняется протеканием реакции дегидрирования (4.6) при относительно низкой температуре. Реакция дегидрирования не способствует изменению показателей площади удельной поверхности и суммарного объема пор, а только указывают на то, что поведение карбонизации лигнина изменяется под влиянием K_2CO_3 , и максимум скорости его разложения при температуре ниже 400 °C.

Общая убыль массы материала до температуры 1000 °C при активации карбонатом калия (рисунок 4.2) составляет 15,6 %. В основном она обусловлена выделением CO путем карботермического восстановления K_2CO_3 углеродом. Добавка K_2CO_3 действует по-разному в двух различных диапазонах температур активации. Ниже температуры активации 500 °C K_2CO_3 проявляет себя в качестве дегидрирующего агента и убыль массы

связана с удалением как CO , так и водорода, а при температуре активации около $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ масса образца уменьшается только за счет удаления CO .

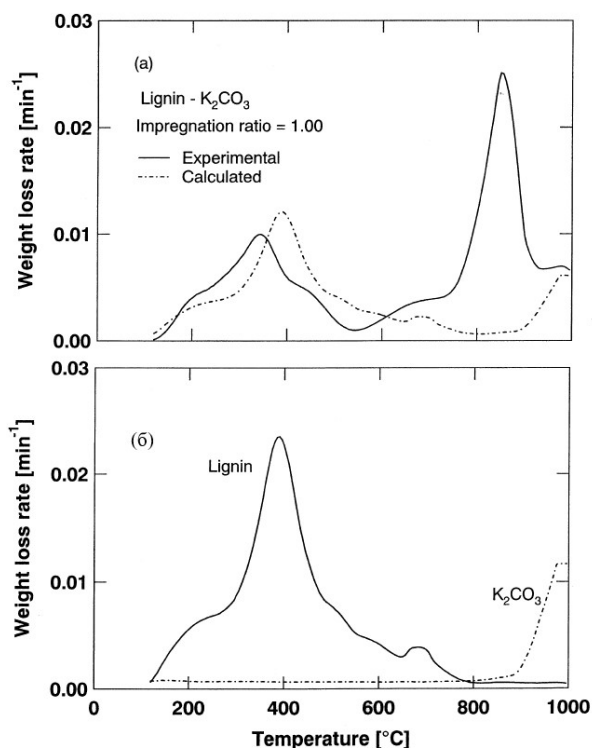


Рисунок 4.3 – Экспериментальная и расчетная скорость разложения смеси лигнин– K_2CO_3 (а) и разложения лигнина и карбоната калия отдельно (б)

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что активация углеродного материала, образующегося после выделения SiO_2 из карбонизата, на начальном этапе может инициироваться выделяющимся по реакции (2.4) диоксидом углерода. Вместе с тем вода, удаление которой регистрируется ДСК, находящаяся в карбонате калия и оставшаяся в углеродном материале, полученном после выделения диоксида кремния из карбонизата, в процессе активации выделяется в газовую фазу и влияет на реакции, в частности, образования щелочи (реакция 4.5) и также может инициировать процесс при низких температурах активации.

На рисунке 4.4 приведены результаты активации карбонизата карбонатом натрия.

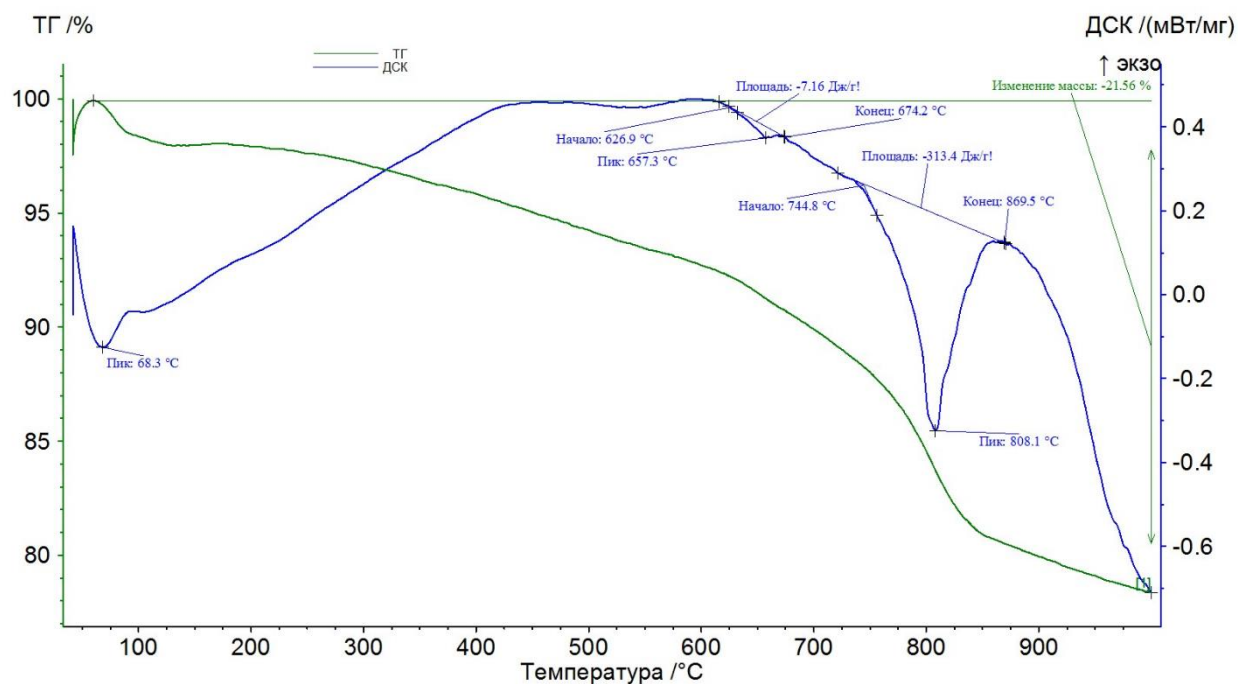
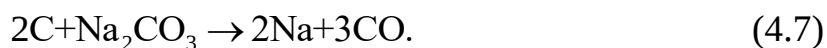


Рисунок 4.4 – Термограмма активации углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата, карбонатом натрия с массовым количеством в смеси 10 %

Представленные результаты (рисунок 4.4) показывают, что удаление воды, содержащейся в Na_2CO_3 и углеродном материале, происходит до температуры 100 °C (эндотермический эффект на ДСК с минимумом при 68,3 °C) и сопровождается убылью массы ~1,75 %.

С ростом температуры от 120 до 1000 °C, так же, как в случае активации материала карбонатом калия, наблюдается уменьшение массы образца на 21,56 %. Взаимодействие углерода с карбонатом натрия также начинается при температуре 200 °C за счет протекания реакции, аналогичной (4.3):



Опыты по определению содержания диоксида углерода и натрия, образующихся по уравнению (4.7), показали, что соотношение $\text{CO}/\text{Na} = 1,512 > 1,5$, следовательно, также имеет место реакция:



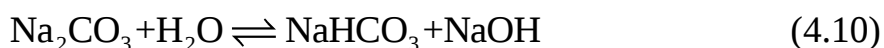
Реакция (4.8) играет ключевую роль не только в начале (при температуре ниже 500 K) эволюции CO_2 , но также способствует образованию хорошо диспергированных активных центров (кластеров оксидов металлов) на поверхности слоев углерода на стадии, где структурная перестройка углеродного материала находится на начальном этапе. Такие высокодисперсные кластеры оксидов металлов при высокой температуре активации действуют как центры газификации, приводящие к развитию пористости. Таким образом, важным фактором развития микропористости является более ранняя эволюция CO_2 за счет термического разложения карбоната щелочного металла в присутствии углеродного материала и последующего образования диспергированных кластеров оксидов металлов (K, Na), которые служат в качестве центров активации [151].

Образовавшийся Na_2O взаимодействует с углеродом по реакции:



Экспериментально определенное по масс-спектрам количество CO соответствует теоретическому расчету, что подтверждает протекание реакций (4.7)–(4.9) при активации.

В процессе активации также возможно образование гидроксида натрия по реакции гидролиза



Как следует из изложенного, в реакциях, протекающих в процессе активации углеродного материала карбонатами калия и натрия, много общего. Главным является то, что взаимодействие карбонатов с углеродом приводит к образованию в большом количестве монооксида углерода (реакции 4.3, 4.7 и 4.9), который, выделяясь в газовую фазу, способствует формированию пористой структуры материала.

Вместе с тем в результатах дифференциально-термического анализа процесса активации углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата, карбонатом натрия есть отличия от процесса активации карбонатом калия. На кривой ДСК (рисунок 4.4) регистрируется

существенный эндотермический эффект в области температур 744–879 °С с минимумом при 808 °С, который характеризует увеличение скорости убыли массы за счет более интенсивного выделения монооксида углерода, вследствие разложения лигнина.

Проведенный расчет скорости убыли массы материала при активации карбонатами калия и натрия показал, что на участке в интервале температур 255–630 °С (рисунки 4.2 и 4.4) скорость примерно одинакова: $W_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,144$ % мас./мин и $W_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 0,152$ % мас./мин. В интервале температур 630–858 °С (изгиб на ТГ) скорость уменьшения массы выше для процесса активации карбонизата карбонатом натрия и составляет 0,317 % мас./мин, против 0,164 % мас./мин для карбоната калия. Это свидетельствует о том, что в присутствии карбоната натрия скорость разложения лигнина существенно (в 2 раза) выше, чем в присутствии карбоната калия, что согласуется с результатами исследований авторов [154], представленных на рисунке 4.3, но вызывает необходимость дополнительных исследований в этой области.

Ускорение процесса деструкции Na_2CO_3 с образованием CO_2 , а также CO по реакции (4.9) при температуре плавления соды (852 °С) за счет образования жидкой фазы возможно, но в то же время этот процесс не фиксируется на ДСК при прогреве карбонизата с добавкой K_2CO_3 даже при температуре выше 900 °С (рисунок 4.2). Скорость убыли массы после 820 °С в обоих случаях примерно одинакова. Вместе с тем более высокая скорость разложения карбонизата в присутствии карбоната натрия не является гарантией формирования более развитой пористой структуры материала.

При рассмотрении процесса активации необходимо учитывать реакцию (2.5), которая также приводит к увеличению числа молей удаляемого монооксида углерода (2CO) и уменьшению массы образца. Этот процесс, согласно исследованиям, проведенным авторами [54] интенсивно протекает в интервале температур 700 – 950 °С. При этом ход кривой ДСК указывает на наличие в системе экзотермических процессов, связанных с

разложением структуры углеродсодержащего материала (лигнина). В конечном итоге реакции 2.5, 4.3, 4.6, 4.7, 4.9 приводят к потере углерода в материале.

Исследования, проведенные на пилотной установке с загрузкой 100 кг сырья при нагреве до 900 °С в периодическом режиме ограниченного расхода воздуха подтвердили, что процесс сопровождается увеличением содержания СО и СО₂ в отходящих газах. Эксперименты по активации углеродного материала с добавкой карбоната натрия проводились в печи для сжигания РШ (рисунок 5.1), в которой для поддержания температурного режима часть карбонизата сжигалась. Вместе с тем во время выдержки карбонизата при температуре 900 °С в течение 70 мин продолжается (рисунок 4.5) выделение этих газов с примерно постоянной скоростью, что свидетельствует о выгорании части твердого углеродного остатка в присутствии кислорода воздуха. Отношение СО/СО₂ во время выдержки незначительно увеличивается с 2,4 до 3,3 за счет неполного окисления углерода и реакции (4.9) [155].

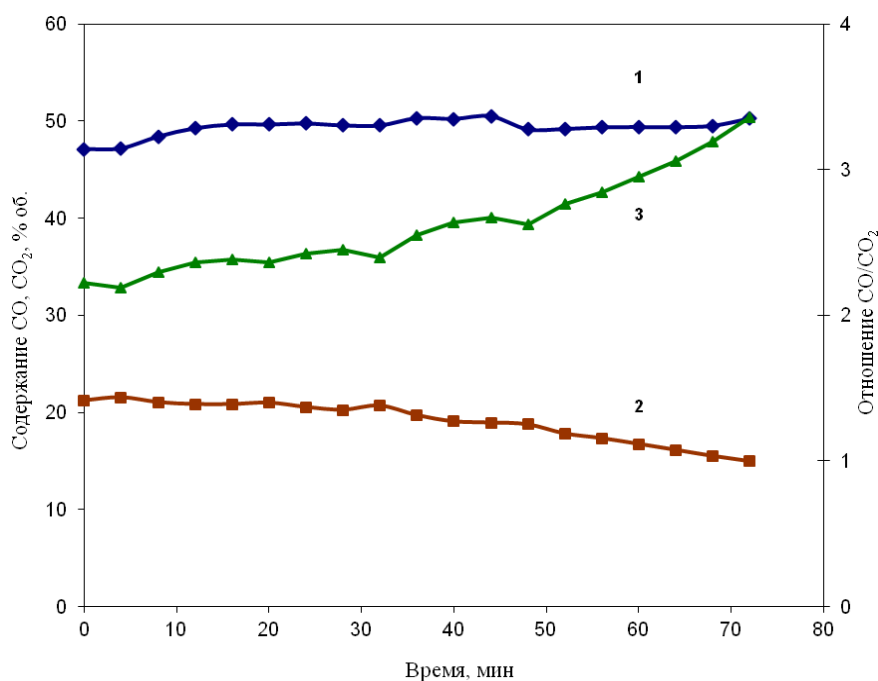


Рисунок 4.5 – Зависимость изменения содержания СО (1), СО₂ (2) и отношения СО/СО₂ (3) в газе от времени выдержки при температуре 900 °С

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 существенно (до 65 %) уменьшается выход активированного углеродного материала.

На рисунках 4.6 и 4.7 приведены зависимости выхода продукта и содержания углерода в материале от температуры активации и массового количества активатора в смеси. Как следует из таблицы 4.2 и видно из рисунка 4.6 выход продукта при количестве добавки активатора, равной 10 % мас., времени выдержки 1, 2, 3 часа изменяется в интервале от 65 до 92 %. Существует тенденция уменьшения выхода продукта с увеличением температуры, как для добавки карбоната натрия, так и для карбоната калия: максимальные выходы достигнуты при 700 °С и выдержки 1 час: 92 и 90 %, соответственно. Минимальные выходы соответствуют температуре 950 °С, что закономерно связано с удалением углерода за счет реакций образования СО. Это хорошо иллюстрируют кривые ТГ на рисунках 4.2 и 4.4. При этом, как отмечалось ранее, выход материала при активации карбонатом натрия при 950 °С составляет 73 %, что обусловлено высокой скоростью уменьшения массы образца в интервале температур 750–1000 °С, в то время как выход при добавке карбоната калия достигает 83 %. Наилучшие показатели выхода продукта и содержания углерода в нем достигаются при температуре 700 °С, так как дальнейшее увеличение температуры приводит к потере углерода за счет его более интенсивного удаления в виде СО₂ и СО.

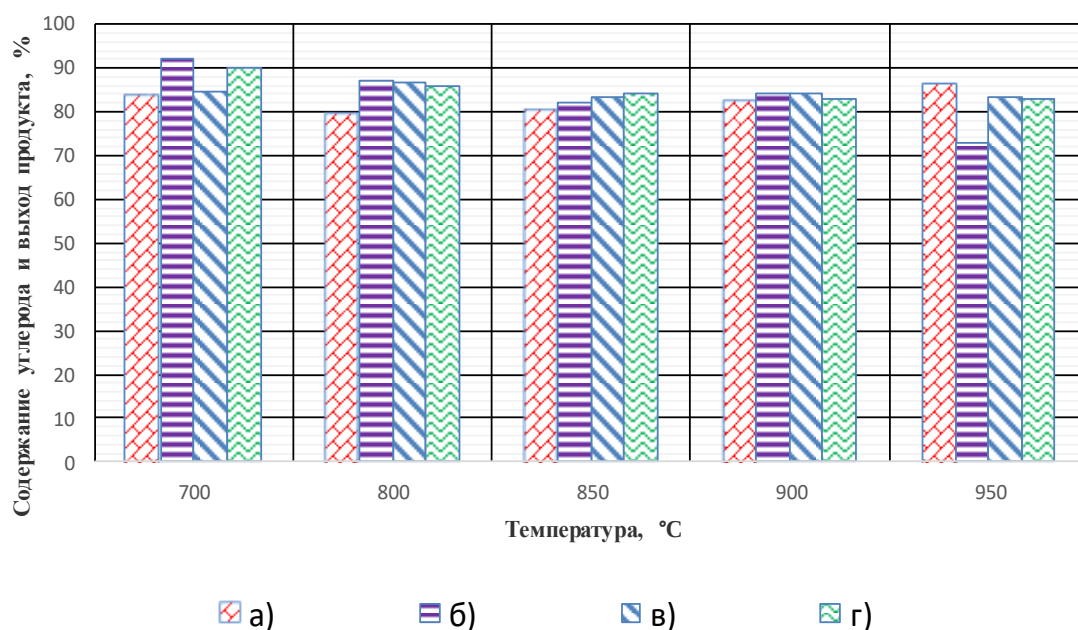


Рисунок 4.6 – Зависимость содержания углерода (а, в) и выхода продукта (б, г) для материалов, активированных Na_2CO_3 и K_2CO_3 , соответственно, от температуры активации при времени выдержки 1 час

Содержание углерода в матрице твердого материала при тех же условиях варьирует от 74,2 % мас. до 90,5 % мас. При этом для температуры 950 °C (время выдержки 2 часа) максимальное содержание углерода (90,5 % мас.) достигается с использованием в качестве активатора карбоната натрия. Объяснение этому очевидно – при более высокой температуре, наряду с реакциями образования CO, протекают реакции разложения лигнина и удаляются другие летучие компоненты, обогащая матрицу углеродом.

В интервале 700–900 °C изменение содержания углерода в составе материала незначительно, при этом более высокие значения (на 0,5–6,5 % мас.) при выдержке 1 час соответствуют образцам, полученным при использовании в качестве активатора карбоната калия. Влияние времени выдержки при различных температурах на выход продукта и содержание углерода в нем на основании полученных результатов детально описать не представляется возможным. Вместе с тем можно констатировать, что максимальное содержание углерода в материале достигается для всех

выбранных значений времени выдержки при температуре 950 °С, что объясняется наибольшей степенью удаления летучих соединений из карбонизата. Минимальные значения соответствуют температуре 850 °С, что коррелирует с максимальной скоростью уменьшения массы материала, обусловленной наиболее интенсивным выделением монооксида углерода.

Выход готового продукта с увеличением времени выдержки в интервале 1–3 часа уменьшается (таблица 4.2), так как происходит последовательное удаление углерода из матрицы. При времени выдержки 3 часа снижения выхода, по сравнению с 2-х часовой выдержкой, для температур 800 и 850 °С составляют 20 и 13 % при активации карбонатами натрия и калия, соответственно.

Изменение массового количества добавки в интервале 3–18 % слабо влияет на содержание углерода и выход готового продукта (рисунок 4.7). Изменение этих показателей варьирует в диапазоне 80–90 %, причем максимальные значения приходятся на массовое количество добавки, равное 3 % для карбонатов калия и натрия. При содержании добавки, равном 6, 10 и 13 % мас., незначительно более высокие результаты достигнуты при проведении процесса активации с карбонатом калия.

Проведенные исследования показали, что такие характеристики АУ, как выход продукта и содержание углерода в материале в зависимости от температуры активации и времени выдержки взаимосвязаны, поскольку при активации карбонизата карбонатами натрия и калия протекают тождественные реакции в одинаковых температурных интервалах. Разница в результатах, наблюдающаяся для двух процессов, заключается лишь в незначительном преимуществе в указанных характеристиках продукта активации с использованием карбоната натрия. Вместе с тем представленные результаты не являются основанием для однозначного выбора параметров процесса активации. Для этого необходимо более подробно исследовать их влияние на значения параметров пористой структуры

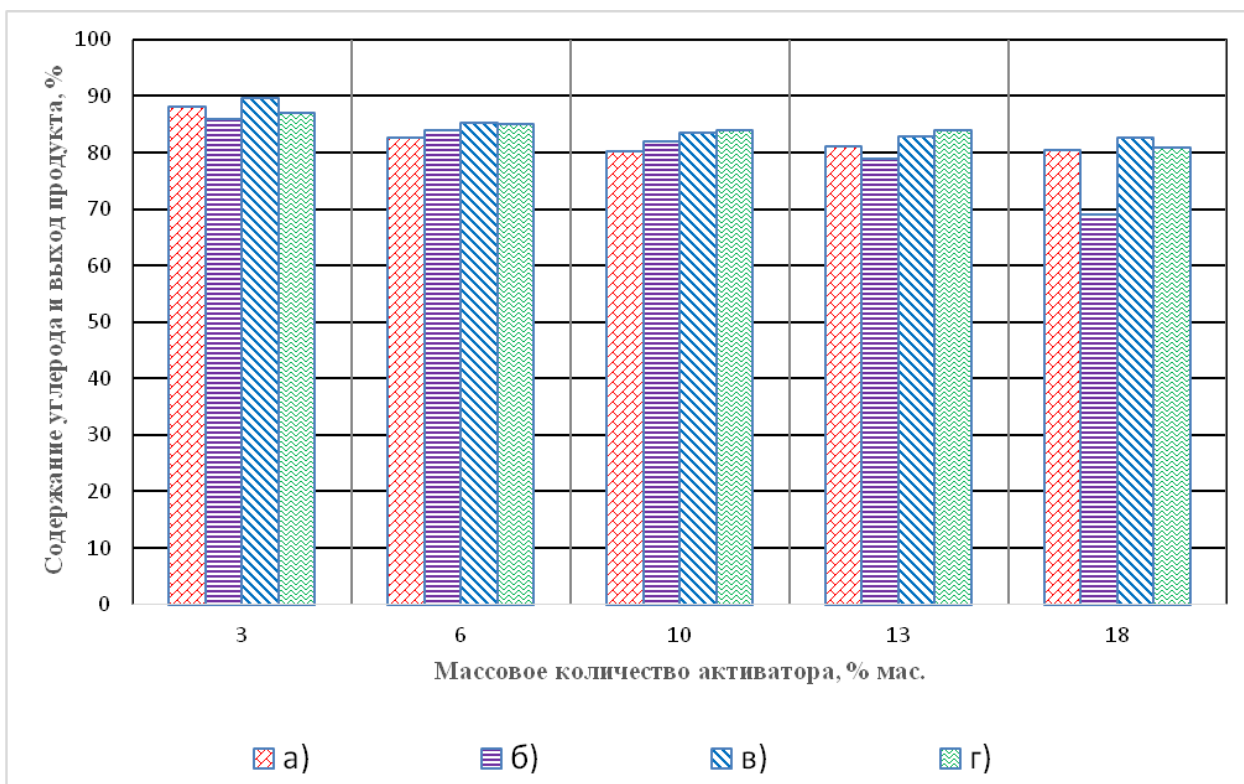


Рисунок 4.7 – Зависимость содержания углерода (а, в) и выхода продукта (б, г) для материалов, активированных Na_2CO_3 и K_2CO_3 , соответственно, от массового количества активатора в смеси

4.2.2 Исследования влияния состава и массового количества активаторов в смеси на площадь удельной поверхности полученного материала

Для исследования влияния действия активаторов на значение площади удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) были проведены эксперименты по активации материала при температуре 850 °С в течение 1 часа с различным массовым количеством карбонатов натрия и калия в смеси (3, 6, 8, 10, 13, 18 %). Полученные зависимости представлены на рисунке 4.8. При этом подразумевается, что парциальные давления газов, выделяющихся в результате термической деструкции органической части карбонизата при фиксированной температуре, не изменяются.

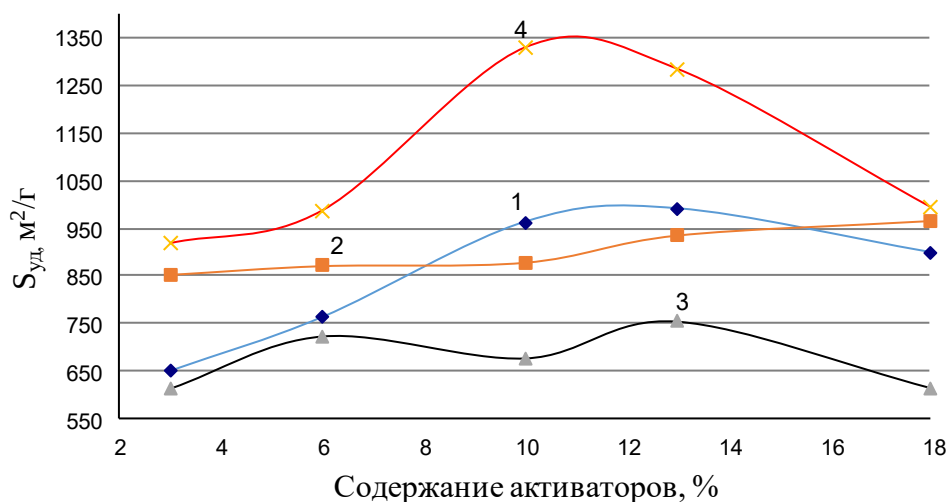


Рисунок 4.8 – Зависимость площади удельной поверхности активированного углеродного материала от массового количества карбонатов натрия и калия в смеси: 1 – Na.850.1; 2 – K.850.1; 3 – Na.900.2; 4 – K.900.2

Из рисунка 4.8 (кривая 1 и 2) видно, что при температуре 850 °С и времени выдержки 1 час с ростом массового количества Na_2CO_3 в смеси значение $S_{уд}$ увеличивается и достигает максимального (990 м²/г) при 13 %, а затем уменьшается. Вместе с тем при активации материала с K_2CO_3 значение площади удельной поверхности увеличивается во всем исследуемом интервале концентраций добавки. Эти результаты объясняются тем, что с увеличением массового количества 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 °С карбонат натрия начинает интенсивно разлагаться с образованием диоксида углерода, который восстанавливается углеродом по реакции (2.5) 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 [120] (рисунок 2.4), и активация не

приводит к кардинальному увеличению $S_{уд}$. Тенденция роста площади удельной поверхности при данном времени выдержки коррелирует с увеличением содержания добавки в смеси, то есть с количеством выделяющегося монооксида углерода в данном температурном интервале согласно реакциям (4.3) и (4.7).

Результаты по активации с различным содержанием реагентов при температуре 900 °С в течение 2 часов также представлены на рисунке 4.8 (кривые 3 и 4). Видно, что с увеличением массового количества карбоната калия в смеси площадь удельной поверхности активированного углеродного материала увеличивается и достигает максимального значения (1329 м²/г) при содержании добавки 10 %. При 900 °С парциальное давление диоксида углерода при разложении K_2CO_3 составляет 1,8 мм.рт.ст. [120], это создает благоприятные условия для протекания реакций (4.4) и (2.5) в массиве углеродной матрицы и приводит к увеличению количества микропор, следовательно, значения площади удельной поверхности материала.

В случае процесса активации 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) и интенсивным протеканием реакций (4.8) и (2.5) обуславливает образование агрегированной углеродной структуры с преобладанием мезопор, вследствие чего значение площади удельной поверхности уменьшается.

Из изложенного следует, что в большинстве случаев при активации материала с карбонатом калия достигаются лучшие результаты, чем при активации с карбонатом натрия. Это объясняется тем, что, во-первых, при одинаковых температурах разложение K_2CO_3 протекает с меньшим значением парциального давления диоксида углерода, чем деструкция 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 [152], значение

площади удельной поверхности полученного активированного углеродного материала растёт с увеличением диаметра катиона активатора в ряду карбонатов: Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 – чем больше размер катионного радиуса активирующего агента, тем больше значения площади удельной поверхности. Следовательно, размер катиона щелочного металла является важным параметром, определяющим эффективность активирующего агента при химической активации.

Вместе с тем при температуре 900 °C, из сравнения активации всеми карбонатами следует, что наилучший результат достигается при использовании карбоната калия в связи с соответствием ионного диаметра калия с межплоскостным расстоянием графита. Ионы калия располагаются между слоями графита (графена), создавая благоприятное пространство для процесса активации. Смежные плоскости графена разделены из-за интеркаляции ионов калия и даже после их удаления неупорядоченные плоскости не могут вернуться в исходное положение, оставляя поры и пустоты. Это приводит к формированию активного углеродного материала с высокой пористостью и высокими значениями площади удельной поверхности [152].

Полученные результаты подтверждаются микрофотографиями образцов активированных углей, представленными на рисунке 4.9 *а* и *б*. Из рисунка 4.9 *а* 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 [156] и представляет собой свободные промежутки между агрегатами и частицами в них, зависит от плотности упаковки и размеров. Большой вклад в площадь удельной поверхности материала вносят мезопоры.

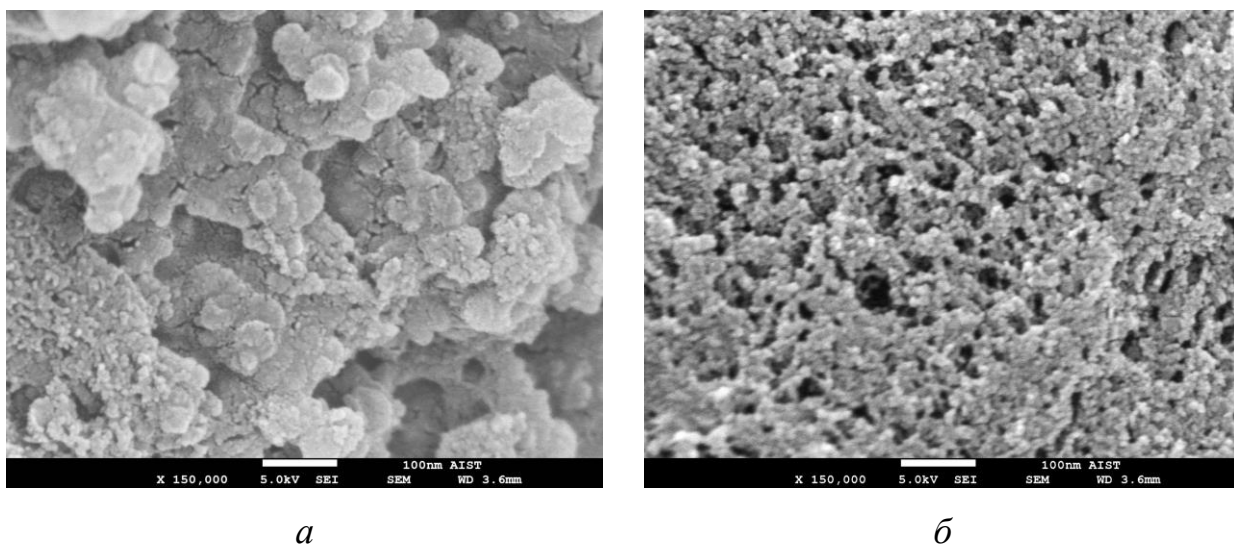


Рисунок 4.9 – Микрофотографии поверхности образцов активированного углеродного материала: Na10.900.2 (*a*) и K10.900.2 (*б*)

Активация с карбонатом калия приводит к формированию пор по принципу вычитания, т.е. при удалении газов из плотной матрицы материала (рис. 4.9б). В данном случае активатор способствует образованию однородной микропористой структуры из первичных элементов строго упорядоченного строения и малых размеров. На микрофотографии поверхности прослеживается слоистая структура материала и видны устья пор, которые можно отнести к мезопорам. Как следует из результатов по определению площади удельной поверхности, такая структура обладает более высокими значениями $S_{уд}$ за счет более весомого вклада микропор в значения этого показателя.

Такое различие в структурах материалов, активированных карбонатами натрия и калия, объясняется условиями их формирования. Карбонат натрия начинает разлагаться при более низкой температуре, чем карбонат калия, и при 900 °C за счет реакций (4.7), (4.8) и (2.5) происходит интенсивное выделение CO_2 и CO с высокой скоростью. В результате структура материала разрыхляется, образуя агрегаты мелких частиц различного размера.

При активации материала карбонатом калия температура разложения карбоната выше, а образование CO_2 не столь интенсивно. Газовая фаза

формирует поры при более медленном удалении из материала – скорость уменьшения массы материала в 2 раза ниже, чем в случае использования карбоната натрия для активации (рисунок 4.4). В результате формируется губчатая структура вычитания. Размеры пор материала можно регулировать количеством добавки активатора. Это подтверждают значения площади удельной поверхности, представленные на рисунке 4.8, увеличивающиеся с ростом введенной добавки до массового количества 13 %. С увеличением содержания добавки карбонатов выше 13 % мас. удельная площадь поверхности материала уменьшается практически при всех условиях активации. Это можно объяснить возможной деградацией пористой структуры углеродной матрицы, которая утратила свое каркасное строение и сильно разбавлена неорганическими веществами.

4.2.3 Исследование влияния температуры активации на площадь удельной поверхности полученного материала

Из таблицы 4.2 следует, что с ростом температуры активации в интервале 700–950 °С и времени выдержки 2 часа содержание углерода в образцах изменяется незначительно и варьирует в интервале 84,4–89,6 % для добавки карбоната калия с концентрацией в смеси 10 % мас. и 83,5–90,5 % для добавки карбоната натрия с той же концентрацией. Выход продукта в целом снижается за счет удаления части углерода.

Результаты исследования влияния температуры на значения $S_{уд}$ представлены на рисунке 4.10.

Из рисунка 4.10 видно, что зависимости площади удельной поверхности от температуры при активации материала карбонатами калия и натрия имеют экстремальные значения: для добавки Na_2CO_3 (кривые 1 и 3) эти максимумы приходятся на температуры 800 °С ($S_{уд}=834 \text{ м}^2/\text{г}$) при времени активации 2 часа и 850 °С ($S_{уд}=962 \text{ м}^2/\text{г}$) при времени активации 1 час.

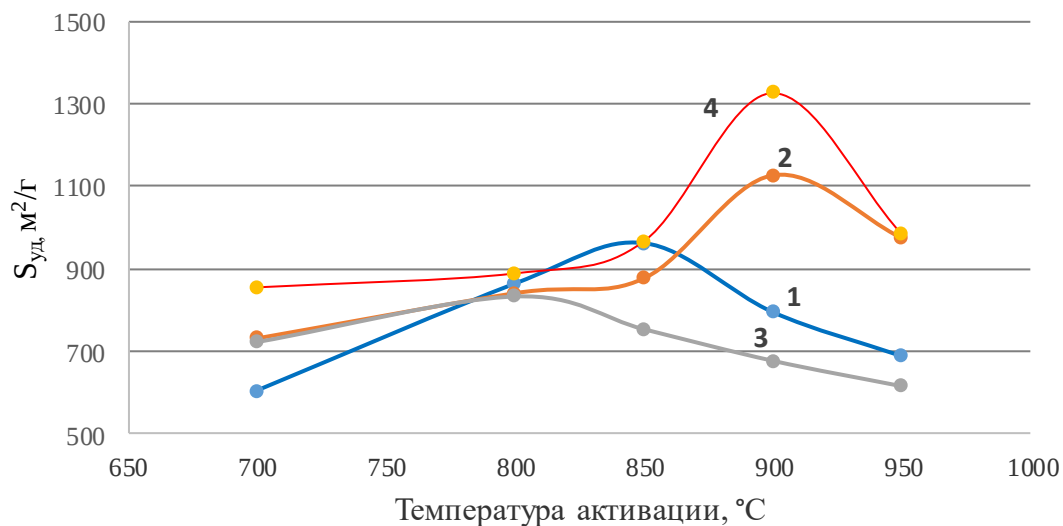


Рисунок 4.10 – Зависимость площади удельной поверхности активированного углеродного материала от температуры активации:

1 – Na10.1; 2 – K10.1; 3 – Na10.2; 4 – K10.2

В случае применения добавки K_2CO_3 (кривые 2 и 4) максимумы площади удельной поверхности приходятся на температуру 900 °C ($S_{уд}=1129$ и 1329 м²/г), соответствующие наиболее интенсивному взаимодействию карбонатов с углеродом матрицы. Примечательно, что температуры разложения соответствующих карбонатов близки к температурным максимумам зависимостей площади удельной поверхности. Наиболее вероятно, что это связано с увеличением скоростей протекающих процессов за счет образования жидкой фазы – расплавов соответствующих карбонатов. При увеличении температуры до 950 °C с ростом времени выдержки от 1 до 2 часов значения $S_{уд}$ заметно уменьшаются для материалов, активированных карбонатами натрия (615 и 687 м²/г), и калия (976 и 987 м²/г), соответственно. Полученные результаты в некоторой степени (при температуре активации 700 °C) коррелируют с данными, опубликованными в работе [69], которые получены в процессах активации углеродного материала карбонатами калия и натрия. Вместе с тем площадь удельной поверхности наших образцов, активированных карбонатом натрия, превышает на 20 % приведенные результаты, в то время как материал, активированный карбонатом калия,

имеет площадь удельной поверхности на 20 % ниже. К сожалению, сравнить результаты исследований более подробно не представляется возможным, поскольку в опубликованной работе отсутствует зависимость изменения площади удельной поверхности от температуры.

Выявленные закономерности объясняются тем, что при температуре ниже 800 °С парциальное давление диоксида углерода при разложении карбонатов имеет низкое значение, и активация протекает в основном за счет взаимодействия карбонатов с углеродом по реакциям (4.3) и (4.7). При температуре активации 950 °С значение $S_{уд}$ материалов уменьшается во всех случаях, так как при этой температуре усиливаются процессы спекания материала, что приводит к частичному исчезновению микропор и образованию мезо- и макропор за счет разложения оставшейся части карбонатов по реакциям (2.4) и (2.5). Значения площади удельной поверхности составляют 687 и 615 м²/г для образцов Na10.950.1 и Na10.950.2, соответственно. Для образцов K10.950.1 и K10.950.2 значения $S_{уд}$ составляют 976 и 987 м²/г. При этом закономерно увеличивается содержание углерода в материале, соотношение C/H, что положительно, с одновременным уменьшением выхода готового продукта, отрицательно влияющего на технико-экономические показатели процессов.

4.2.4 Исследование влияния времени активации на площадь удельной поверхности полученного материала

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, равном 10 % мас., и температурой активации 850 и 900 °С, при которых были получены максимальные значения площади удельной поверхности. Результаты представлены на рисунке 4.11.

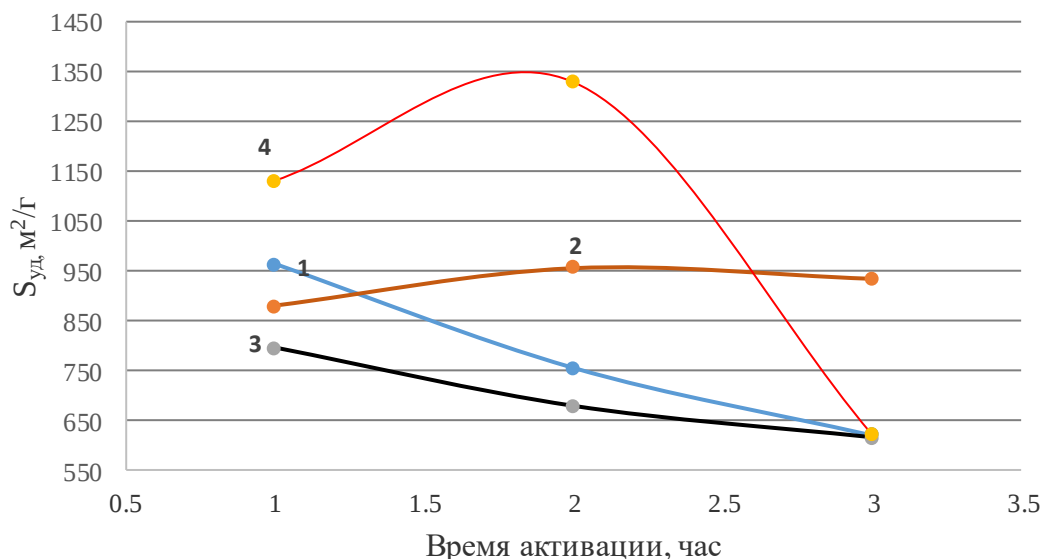


Рисунок 4.11 – Зависимость площади удельной поверхности активированного углеродного материала от времени активации:

1– Na10.850; 2 – K10.850; 3 – Na.10.900; 4 – K10.900

Из рисунка 4.11 видно, что оптимальное время процесса составляет 1 час при активации карбонатом натрия и 2 часа при активации карбонатом калия. Поскольку при этих температурах происходит значительное разрыхление материала, активированного карбонатом натрия (рисунок 4.9), и уменьшается доля микропор, значения $S_{уд}$ снижаются при более длительной выдержке за счет удаления углерода с разрушением уже сформированной системы пор – наблюдается деградация структуры.

Активация материала K_2CO_3 при температуре 850 °C характеризуется протеканием процесса с небольшим парциальным давлением диоксида углерода при разложении карбоната, поэтому при увеличении времени активации до 3 часов, значение $S_{уд}$, обусловленное выделением CO, незначительно уменьшилось с 956 m^2/g до 934 m^2/g . Вместе с тем увеличение времени активации до 3 часов при температуре 900 °C приводит к существенному уменьшению значения площади удельной поверхности с 1329 m^2/g до 619 m^2/g . По нашему мнению, длительная выдержка при высокой температуре приводит к потере микропористости – исчезает эффект формирования пористой структуры материала в условиях далеких от

равновесия. Максимальное значение площади удельной поверхности при выдержке 2 часа не является случайным результатом, поскольку образцы с различным содержанием карбоната калия при температуре 900 °С показывают стабильно высокие значения $S_{уд}$ в интервале 987–1284 м²/г (таблица 4.2). Термическая стабильность материала, полученного активацией карбонизата карбонатом калия, обусловлена губчатой структурой, сформированной методом вычитания, и имеющей меньшую степень подвижности элементов, чем агрегированная глобулярная структура, образующаяся при активации карбонатом натрия.

Влияние времени активации на изменения площади удельной поверхности материала можно считать условным, поскольку время выдержки является экстенсивным параметром, на который влияет количество материала, используемого для проведения экспериментов. В реальных условиях промышленного производства кроме массы активируемого материала необходимо учитывать аэродинамические характеристики стационарного слоя и особенности аппаратного обеспечения процесса активации.

В результате активации материала карбонатом натрия получен продукт, состоящий, в основном, из рентгеноаморфного углерода, содержащий незначительное количество непрореагировавшего карбоната натрия – об этом свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа. Рентгенограмма продукта, полученного в результате активации материала с добавкой карбоната натрия с массовым количеством 10 % при времени выдержки 1 час, приведена на рисунке 4.12.

Отсутствие рефлексов, принадлежащих кристаллическому углероду (графиту) свидетельствует о высокой степени дисперсности полученного материала.

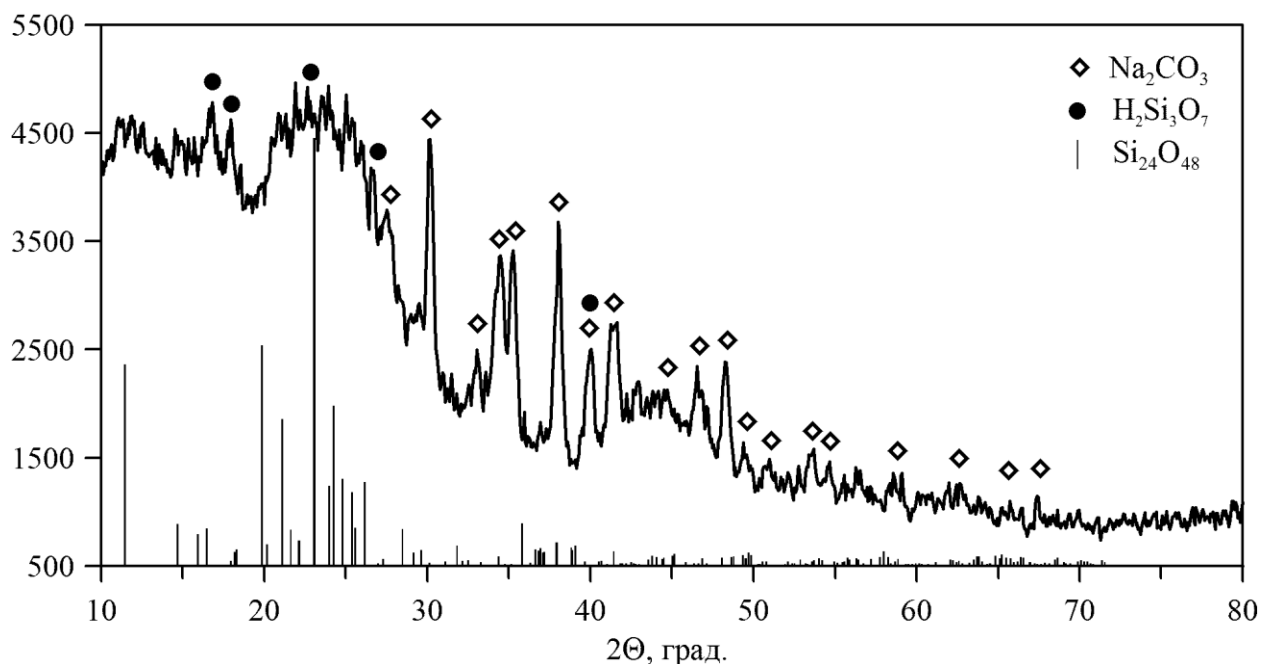


Рисунок 4.12 – Рентгенограмма продукта, полученного в результате активации материала с добавлением 10 % мас. карбоната натрия при времени выдержки 1 час

4.2.5 Исследования изменения параметров пористой структуры углеродного материала, полученного из карбонизата после выделения диоксида кремния и химической активации

В таблице 4.3 приведены основные параметры пористой структуры карбонизата, полученного при обработке рисовой шелухи до температуры 600 °С; углеродного материала после выделения SiO_2 из карбонизата, и активированного углеродного материала после активации с карбонатом калия при температуре 900 °С с выдержкой 2 часа.

Из таблицы 4.3 следует, что продукт карбонизации имеет небольшую площадь удельной поверхности и характеризуется низким объемом пор. Вместе с тем после удаления SiO_2 существенно возрастают $S_{\text{уд}}$ (до 204,4 м²/г) и адсорбционный объем (до 0,225 см³/г). При этом в процессе выщелачивания кремния формируется углеродная матрица с большим содержанием микропор, которые обеспечивают до 48 % поверхности материала.

Таблица 4.3 – Характеристики пористой структуры продуктов переработки рисовой шелухи

Материал	$S_{уд}$, м ² /г	$S_{μ}$, м ² /г	$V_{Σ}$, см ³ /г	$V_{μ}$, см ³ /г	d, нм
Карбонизат после обработки при 600 °С	51,5	10,9	0,062	0,007	4,8
Углеродный материал после выделения SiO ₂ из карбонизата	204,4	97,8	0,225	0,057	4,4
Активированный углеродный материал (образец K10.900.2)	1329,0	793,0	0,811	0,582	3,8

На рисунках 4.13 *а* и 4.13 *б* приведены изотермы адсорбции–десорбции азота карбонизатом и углеродным материалом, полученным после выделения диоксида кремния из карбонизата, соответственно. По нашему мнению, вид изотерм подтверждает факт формирования пористой структуры материала в виде неупорядоченных плоскостей, между которыми образовались пустоты, которые можно отнести к шелевидным порам.

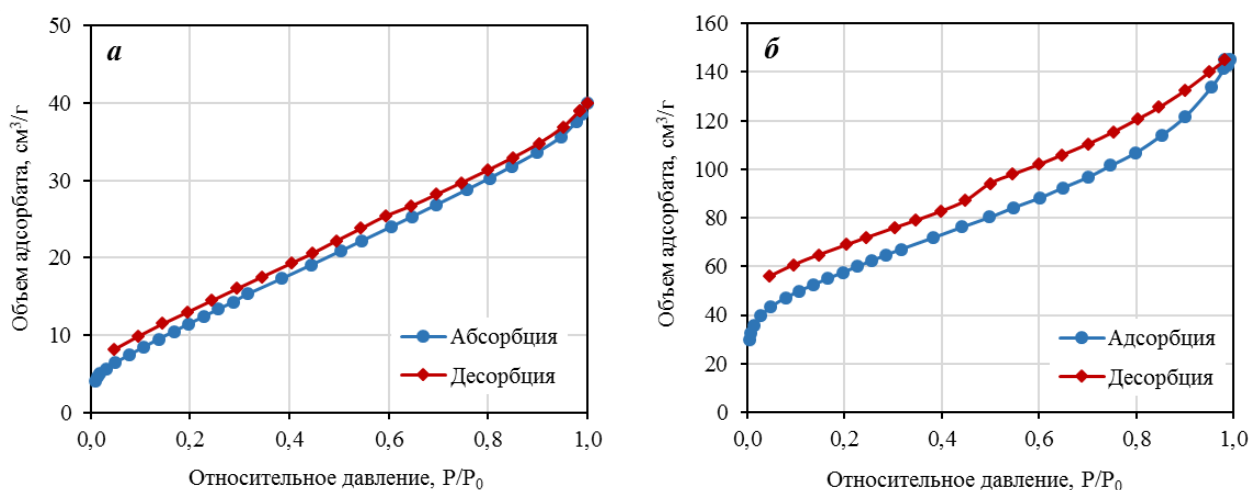


Рисунок 4.13 – Изотермы адсорбции–десорбции азота карбонизатом (*а*) и углеродным материалом, полученным после выделения диоксида кремния из карбонизата (*б*)

Представленные изотермы можно отнести к IV типу, петля гистерезиса которых свидетельствует о наличие мезопор, что подтверждается распределением пор по размерам (рисунки 4.15 а, б). В литературе предлагается несколько объяснений гистерезиса при низких давлениях.

Гистерезис при низких давлениях может наблюдаться на изотермах материалов с развитой микропористостью при высокой скорости подачи газа (адсорбата), то есть скорости изменения давления, превышающей скорость установления равновесия в процессе адсорбции (десорбции) адсорбата. В результате, при определенном давлении десорбируется не все количество газа, которое адсорбировалось при этом давлении, следовательно, смещение вверх десорбционной ветви изотермы обусловлено недостаточной продолжительностью периода десорбции при данном давлении. Для мезопористых материалов варьирование скоростью подачи газа не влияет на форму изотермы, то есть не приводит к появлению гистерезиса при низких давлениях. Следовательно, наличие гистерезиса при низких давлениях свидетельствует о развитой микропористости [161].

Гистерезис при низких давлениях может быть вызван внедрением адсорбата в пористую структуру молекулярных размеров исследуемого активированного углеродного материала. Это приводит к набуханию, разупорядочению, необратимой деформации структуры. Молекулы адсорбата, заблокированные в областях деформированной структуры, могут быть десорбированы только при повышенных температурах [158, 162]. При активации материала карбонатами калия и натрия такими структурами могут быть слои графенов, которые достаточно прочно удерживают часть адсорбата.

Из рисунков 4.14 а и 4.15 а видно, что пористая структура карбонизата, полученного при 600 °С, представлена мезопорами в интервале от 3,4 до 30 нм. Таким образом, неактивированный углеродный материал имеет слабо развитую пористую структуру: при условиях карбонизации вскрытие мезопор не происходит. При этом до 86 % поверхности образца обеспечено

за счет пор диаметром 3,4–10,0 нм. Вместе с тем суммарный объем пор представлен порами различного размера, включая макропоры, в интервале 3,4–150,0 нм (рисунок 4.15). Пores с диаметром в интервале 3,4–10,0 нм занимают только 55 % объема. Средний медианный диаметр пор составляет 4,8 нм.

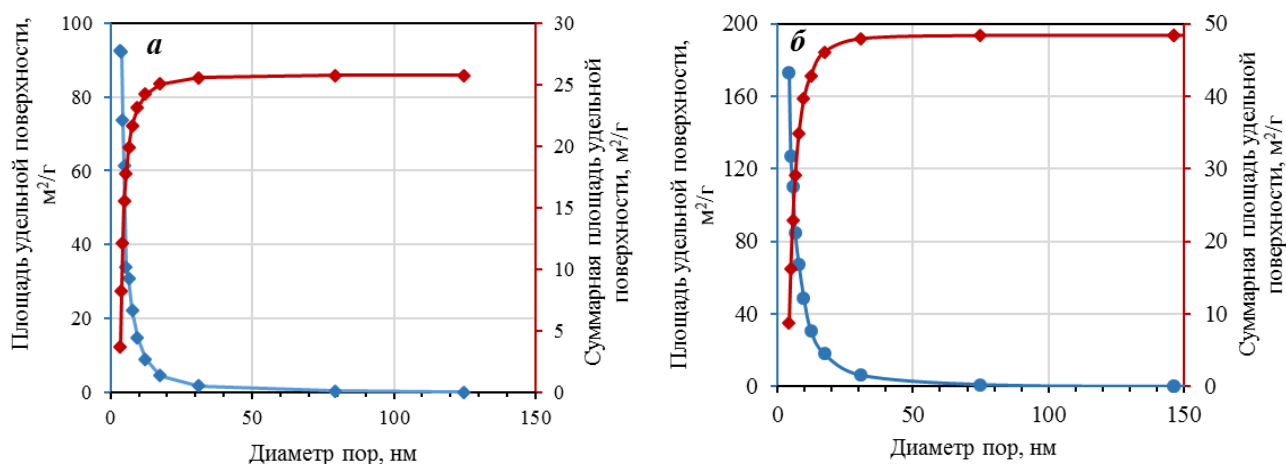


Рисунок 4.14 – Зависимость площади удельной поверхности пор от диаметра пор карбонизата (а) и углеродного материала, полученного после выделения диоксида кремния из карбонизата (б)

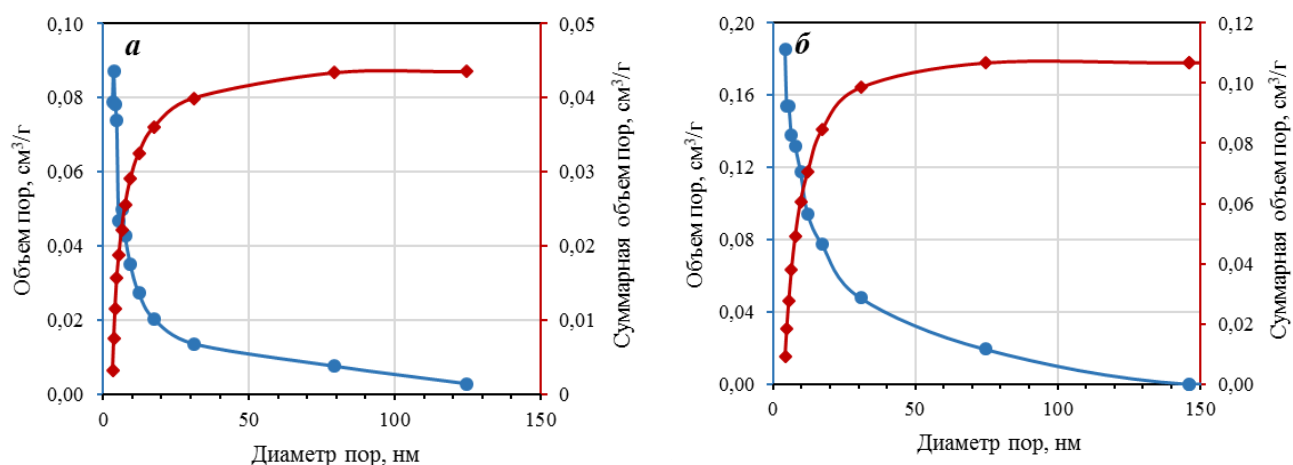


Рисунок 4.15 – Зависимость объема пор от диаметра пор карбонизата (а) и углеродного материала, полученного после выделения диоксида кремния из карбонизата (б)

На рисунках 4.13 б, 4.14 б, 4.15 б приведены изотермы адсорбции-десорбции азота материалом, полученным после выделения из карбонизата диоксида кремния, зависимости площади удельной поверхности и объема пор от диаметра пор, соответственно.

Сравнение вида изотерм, приведенных на рисунках 4.13 а и 4.13 б, показывает, что они идентичны, но разница между адсорбционной и десорбционной ветвями у изотерм углеродного материала, полученного после выделения диоксида кремния из карбонизата, больше. Это может свидетельствовать об увеличении суммарного объема пор.

Как видно из зависимостей, представленных на рисунках 4.14 б и 4.15 б, площадь удельной поверхности и суммарный объем пор углеродного материала, полученного после выделения диоксида кремния из карбонизата, существенно увеличиваются. Площадь удельной поверхности прирастает за счет мезо- и микропор, которые составляют 48 % от всей $S_{уд}$. Суммарный объем пор увеличивается в 3,5 раза, а объем микропор в 8 раз. Увеличение этих показателей свидетельствует о том, что в процессе выщелачивания SiO_2 в углеродной матрице карбонизата микропоры формируются более интенсивно, чем при карбонизации углеродного материала. Возможно, это является следствием вскрытия части микропор под действием водяного пара, находящегося в автоклаве. В результате уменьшается средний диаметр пор до 4,4 нм. Вместе с тем процесс выщелачивания SiO_2 приводит к росту объема макропор в интервале 50–130 нм, которые формируются как транспортные поры при диффузии продуктов выщелачивания из объема углеродной матрицы к ее поверхности.

Вид изотермы адсорбции-десорбции азота углеродным материалом, активированным карбонатом калия с массовым количеством 10 % при температуре 900 °С имеет I тип по классификации ИЮПАК, характерный для микропористых твердых тел, у которых преобладают щелевидные поры, развитая микропористая система, и относительно невысокий объем пор других размеров. Это хорошо иллюстрируется на рисунке 4.16.

Крутая начальная часть (при малых относительных давлениях) изотермы адсорбции является следствием повышенного адсорбционного потенциала в порах, обусловленного полным заполнением молекулами адсорбата пространства пор при низких значениях парциального давления из-за наложения потенциального поля близко расположенных стенок пор.

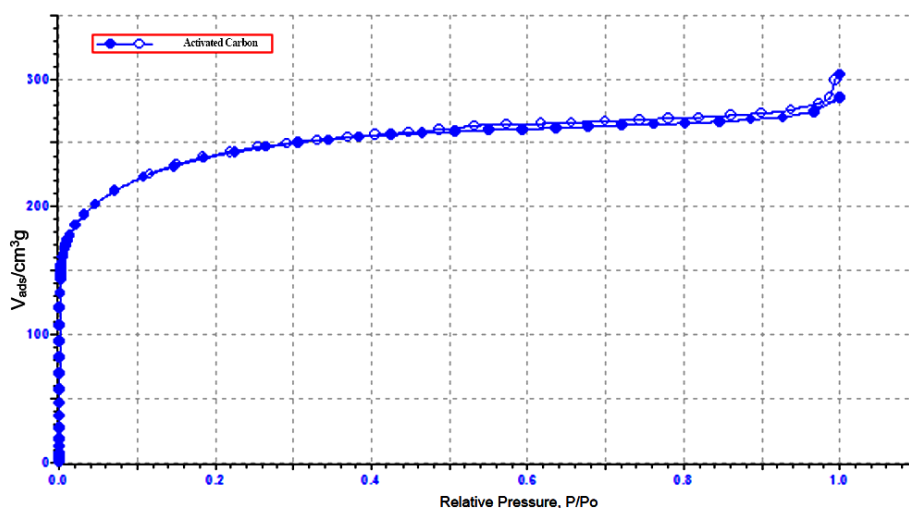


Рисунок 4.16 – Изотерма адсорбции–десорбции азота углеродным материалом, активированным карбонатом калия (образец K10.900.2)

Угол наклона начального участка изотермы зависит не только от природы адсорбата и адсорбента [158], но и от геометрии пор – их формы и размера, и тем выше, чем больше объем микропор и чем меньше их размер. Далее при давлении, близком к $P/P_0=0,2$ изотерма становится практически параллельной оси абсцисс, т.е. при этом и более высоком давлениях дальнейшая адсорбция прекращается. Это обусловлено геометрическим фактором – полным заполнением молекулами адсорбата пространства пор.

В микропорах потенциал адсорбции повышен из-за сложения дисперсионных потенциалов близко расположенных стенок пор, что приводит к повышению теплоты адсорбции и заполнению таких пор при малых относительных давлениях P/P_0 . Увеличение энергии адсорбции приводит к экспоненциальному росту величин адсорбции. Это является причиной значительно большей кривизны изотермы адсорбции в случае микропористых тел [158].

В этом состоит принципиальное отличие вида полученной изотермы от изотермы адсорбции азота карбонизатом и углеродным материалом, полученным после выделения диоксида кремния из карбонизата – угол наклона изотермы в этом случае существенно меньше, чем угол наклона изотермы активированного материала.

Из таблицы 4.3 видно, что после активации пористая структура материала претерпевает существенные изменения: резко возрастает площадь удельной поверхности (до $1329 \text{ м}^2/\text{г}$) и суммарный объем пор (до $0,811 \text{ см}^3/\text{г}$). В активированном угле поверхность представлена порами с размерами менее 20 нм , при этом преобладающим средним размером является $3,8 \text{ нм}$, что обусловлено существенным увеличением $S_{\text{уд}}$ микропор (до $793 \text{ м}^2/\text{г}$) и объема микропор (до $0,582 \text{ см}^3/\text{г}$) при снижении объема мезо- и макропор.

Подобные изотермы характеризуют материалы, в которых за счет диффузии из глубины углеродной матрицы газов с малыми кинетическими диаметрами (CO , CO_2) при определенной температуре формируется разветвленная сеть микропор. Технологически важно, чтобы температура активации не превысила значение, при котором начинается размягчение структуры твердого тела и спекание с потерей порового пространства.

4.3 Исследования адсорбционных свойств полученного активированного углеродного материала

В лаборатории термической обработки материалов Института материаловедения и инженерии Ханойского технического университета проведены исследования по апробации адсорбционных свойств материалов, полученных в диссертационной работе.

4.3.1 Очистка воды от органических примесей

В процессах очистки воды от органических примесей и адсорбции диоксида углерода были апробированы материалы, полученные после термической обработки РШ и активации продуктов переработки РШ.

Объектом исследования являлись пробы воды из озера Тянь (Ханой). Содержание органических веществ в воде определялось с помощью перманганатного метода (метод Кубеля) [159].

Принципиальная схема очистки воды приведена на рисунке 4.17. Для проведения исследований использовались: углеродный материал, полученный после выделения диоксида кремния из карбонизата ($S_{уд}=204,4 \text{ м}^2/\text{г}$) и образец активированного углеродного материала К10.900.2 с $S_{уд}=1329 \text{ м}^2/\text{г}$. Эксперименты проводились в динамическом режиме: подача воды в аппарат осуществлялась снизу. Пробы для анализов отбирались на входе и выходе из аппарата.

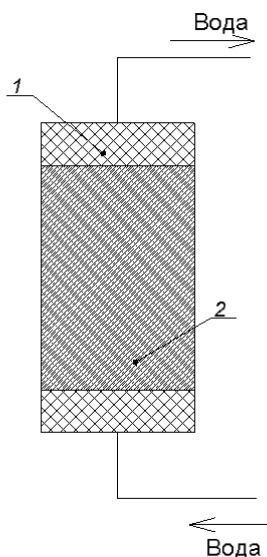


Рисунок 4.17 – Принципиальная схема экспериментальной установки по очистке воды от органических примесей

1–фильтрующий слой; 2–активированный углеродный материал

Результаты определения перманганатной окисляемости воды до и после очистки приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Зависимость перманганатной окисляемости и степени очистки воды от площади удельной поверхности сорбента

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г	мг O ₂ /л	Степень очистки, %
—	—	13,1	0
Углеродный материал после выделения SiO ₂ из карбонизата	204,4	6,3	48,4
Активированный углеродный материал	1329	1,0	90,0

Из таблицы 4.4 видно, что степень очистки сильно зависит от площади удельной поверхности материала. При использовании углеродного материала, полученного после выделения диоксида кремния из карбонизата, степень очистки составила 48,4 % при значении окисляемости 6,3 мг/л. При применении в качестве сорбента активированного углеродного материала (образец K10.900.2) степень очистки воды достигла 90,0 %, а значение окисляемости составило 1,0 мг/л, что соответствует нормам для питьевой воды (СанПиН 2.1.4.559-96).

4.3.2 Адсорбция диоксида углерода

Исследования по адсорбции диоксида углерода проводились с использованием активированного углеродного материала, полученного путем активации карбонатом калия углеродного материала, полученного после выделения диоксида кремния из карбонизата, (образец K10.900.2), на установке, представленной на рисунке 4.18.

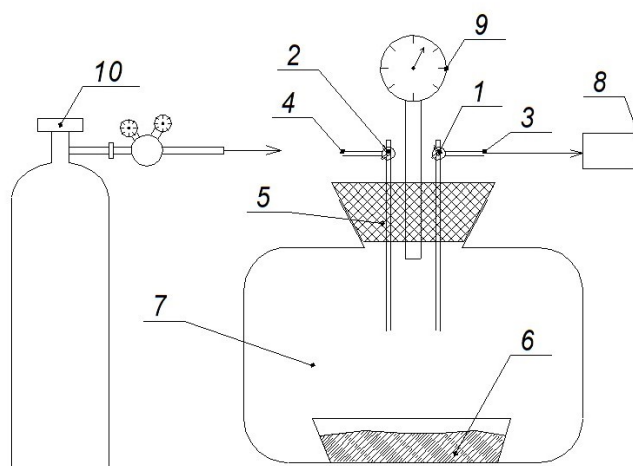


Рисунок 4.18 – Принципиальная схема экспериментальной установки
адсорбции диоксида углерода

1, 2 – трехходовые краны; 3, 4 – патрубки-соединители; 5 – резиновая крышка; 6 – образец сорбента; 7 – герметичная емкость; 8 – газоанализатор;
9 – мановакууметр; 10 – баллон с азото-углекислотной смесью

Образец 6 в количестве 20 г, предварительно прогретый при температуре 120 °С в течение 4 часов для удаления адсорбированной влаги и CO_2 , и взвешенный на аналитических весах с точностью 0,0001 г, помещается в емкость 7, которая закрывается герметичной крышкой 5. Эксперименты проводятся при температуре 25 °С. Открывается кран 1 и при закрытом кране 2 из емкости откачивается воздух с помощью насоса, встроенного в прибор Gasboard 3100P 8. Контроль остаточного давления в емкости осуществляется по мановакууметру 9. Закрывается кран 1 и открывается кран 2, через который напускается в емкость смесь диоксида углерода с азотом известного состава из баллона 10. После установления в емкости давления смеси, равного атмосферному, кран 2 закрывается. Система выдерживается при этом давлении в течение 60 мин. После чего открывается кран 1 и определяется содержание CO_2 в смеси с помощью прибора Gasboard 3100P 8; образец 6 из емкости взвешивается на аналитических весах. По изменению массы образца судили о количестве

адсорбированного диоксида углерода за время выдержки. Результаты сравнивались с остаточным содержанием CO_2 в смеси с азотом.

Значения остаточного содержания CO_2 в смеси и степени сорбции диоксида углерода от времени выдержки представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Зависимость остаточного содержания в смеси и степени сорбции диоксида углерода от времени выдержки

Время, мин	0	60	120
Содержание CO_2 в смеси, % об.	0,09	0,06	0,02
Степень сорбции, %	—	55,6	77,8

Из таблицы 4.5 видно, что после выдержки смеси в течение 60 мин степень сорбции CO_2 составила 55,6 %, а после 120 мин она достигла значения 77,8 %, что можно считать удовлетворительным результатом.

На основании проведенных исследований сорбентов, полученных при выполнении диссертации, составлен акт о возможности использования результатов работы в решении актуальных задач по очистке воды и технологических газов производств.

Выводы по главе 4

1. При парогазовой активации карбонизата площадь удельной поверхности незначительно уменьшается при увеличении расхода водяного пара с 0,08 до 0,16 $\text{дм}^3/\text{мин}$ (от 1329 до 1239 $\text{м}^2/\text{г}$) и выдержки с 1 до 5 часов (от 1198 до 1102 $\text{м}^2/\text{г}$) при температуре 850 °С за счет возможного агрегирования воды и частичного разрушения углеродной матрицы. Выход активированного углеродного материала практически не изменяется и составляет 50,0 и 60,0 %, соответственно. При той же температуре активации увеличение расхода диоксида углерода от 0,1 до 0,5 $\text{дм}^3/\text{мин}$ приводит к небольшому увеличению площади удельной поверхности от 1054 до 1097 $\text{м}^2/\text{г}$ при уменьшении выхода активированного углеродного материала

от 73 до 56 %, также, как и времени выдержки с 1 до 5 часов (до 1064 м²/г) за счет удаления атомов углерода из приповерхностных слоев матрицы. Увеличение расхода пар (газа) и времени активации не дает существенного развития пористости материала; определяющим параметром является температура. Ее увеличение с 700 до 850 °С приводит к росту площади удельной поверхности на 14–18 % при использовании в качестве активатора водяного пара и на 16 % при применении CO₂.

2. Химическая активация углеродного материала, полученного после выведения диоксида кремния из карбонизата, твердыми карбонатами калия и натрия начинается при прогреве материала выше 200 °С за счет взаимодействия карбонатов с углеродом с образованием монооксида углерода. Более интенсивное развитие процесса наблюдается за счет разложения карбонатов калия и натрия с образованием CO₂ и его последующим взаимодействием с углеродом при температурах 400–1000 °С. Выход активированного углеродного материала при температуре 850 °С для материала с добавкой Na₂CO₃ составляет 73 %, с добавкой K₂CO₃ – 83 %, что обусловлено более высокой скоростью реакций образования и удаления СО с добавкой карбоната натрия в интервале температур 750–1000 °С.

3. Зависимость площади удельной поверхности активированного углеродного материала от массового количества добавленных карбонатов имеет экстремальный вид, максимальные значения S_{уд} при температурах 850 °С (время активации 1 час) и 900 °С (время активации 2 часов) наблюдаются при активации с добавлением 13 % мас. Na₂CO₃ и составляют 990 и 754 м²/г, соответственно. При активации K₂CO₃ максимальное значение площади удельной поверхности, достигаемые при добавлении 10 % мас. (900 °С, 2 час) и 18 % мас. (850 °С, 1 час), составляют 1329 и 964 м²/г, соответственно. Это обусловлено различием в формировании структуры твердого материала: поровое пространство с добавкой K₂CO₃ формируется по принципу «вычитания» с большим содержанием микропор, чем

агрегируемая структура «сложения», сформировавшаяся при добавке Na_2CO_3 и состоящая, преимущественно, из мезопор.

4. Увеличение температуры активации от 700 до 900 °C для материала с добавкой 10 % мас. K_2CO_3 приводит к существенному росту величины площади удельной поверхности до значений 1129 м²/г (время активации 1 час) и 1329 м²/г (время активации 2 часа). При температуре более 900 °C $S_{\text{уд}}$ уменьшается до 976 и 987 м²/г, соответственно. Максимальное значение $S_{\text{уд}}$ для материала, активированного Na_2CO_3 с массовым количеством 13 % соответствует температуре 850 °C (962 м²/г) при времени выдержки 1 час и температуре 800 °C (834 м²/г) при времени выдержки 2 часа. Уменьшение площади удельной поверхности с дальнейшим ростом температуры связано с деградацией пористой структуры материала за счет удаления части углерода, в частности, уменьшения количества микропор. При этом структура, сформированная с добавкой Na_2CO_3 (сложения) деградирует при более низких температурах, в том числе за счет спекания агрегатов.

5. Влияние времени активации на изменение площади удельной поверхности материала можно считать условным, поскольку является экстенсивным параметром, зависящем от количества загруженного в активатор материала. Проведенные исследования показали, что оптимальное время процесса при активации материала карбонатом натрия составляет 1 час, а при активации карбонатом калия 2 часа.

6. Термической обработкой и химической активацией твердыми карбонатами калия и натрия из рисовой шелухи возможно получить активированный углеродный материал с хорошими эксплуатационными характеристиками ($S_{\text{уд}}$ до 1329 м²/г с долей микропор до 60 %, и объемом пор до 0,811 см³/г), который может быть использован в качестве сорбента при очистке сточных вод и хвостовых газов различных производств, что актуально для улучшения экологической обстановки на территории Социалистической Республики Вьетнам.

ГЛАВА 5. МЕТОДИКА РАСЧЕТА АППАРАТА КАРБОНИЗАЦИИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И РАЗРАБОТКА АППАРАТУРНО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

Важным этапом производства активированного углеродного материала из растительного сырья, в частности, из РШ является процесс карбонизации. На этой стадии формируется предварительная пористая структура, которая в процессе активации материала играет определяющую роль.

Качество получаемого карбонизата во многом зависит от режимов процесса и аппаратного оформления. Главным условием является постоянство состава и однородной пористой структуры материала. Это соблюдается поддержанием заданного температурного режима во всем объеме сырья. Конструкции шахтных реакторов и вращающихся барабанных печей не в полной мере обеспечивают требования постоянства состава и характеристик материала из-за наличия застойных зон в реакционном объеме аппаратов. Кроме того, к недостаткам можно отнести невысокий коэффициент массопередачи и существенные энергетические затраты на создание теплового режима. Примером может служить опыт проведения процесса карбонизации рисовой шелухи на пилотной установке, смонтированной в лаборатории термической обработки материалов Института материаловедения и инженерии Ханойского политехнического университета (Вьетнам) и приведенной на рисунке 5.1.

Исходная шелуха загружается в печь с помощью шнекового питателя 2. В качестве окисляющего газа используется воздух, который вводится в печь с помощью воздуходувки 6. При карбонизации в печи формируются три основных зоны: зона сжигания части РШ 3, зона карбонизации 4 и зона охлаждения 5. В зоне сжигания исходное сырье взаимодействует с воздухом, температура сжигания зависит от количества вводимого воздуха, расход которого рассчитывается таким образом, чтобы обеспечить необходимое количество выделяющейся теплоты для достижения определенной температуры, что позволяет получить карбонизат с заданным качеством.

Процесс термической обработки шелухи продолжается в зоне карбонизации, при этом время задержки шелухи в зоне карбонизации контролируется скоростью работы шнекового механизма, предназначенного для выгрузки продукта карбонизации. Таким образом, отличительными характеристиками печи являются непрерывность режима работы и самообеспечение процесса карбонизации теплотой за счет сгорания части шелухи.

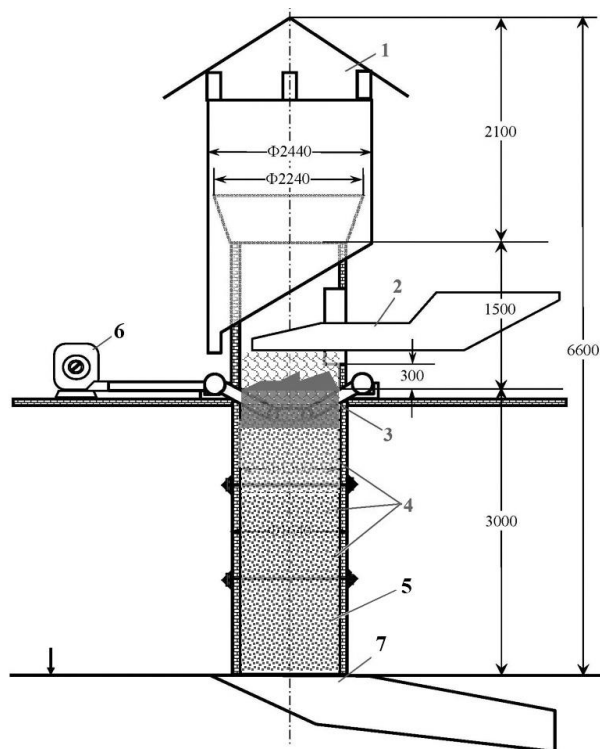


Рисунок 5.1 – Печь для карбонизации рисовой шелухи

- 1 – дымовая труба; 2 – шнековый питатель; 3 – зона сжигания;
 4 – зона карбонизации; 5 – зона охлаждения; 6 – воздуходувка;
 7 – лоток для выгрузки продукта

Существенно улучшить технико-экономические показатели процесса карбонизации РШ позволяет использование для его проведения аппарата кипящего слоя. При этом аэродинамический режим и характеристики кипящего слоя обеспечивают увеличение поверхности контакта твердого материала с теплоносителем или реакционным газом, что способствует

ускорению тепло- и массообменных процессов. Непрерывное перемещение частиц материала по объему аппарата обеспечивает выравнивание температуры в слое, что позволяет получать однородный материал воспроизводимого качества. Процесс протекает с высокой скоростью и в небольших объемах. В кипящем слое можно обрабатывать частицы твердых материалов размером от долей миллиметра до 10 мм, что делает пригодным использование данного аппарата для карбонизации рисовой шелухи. Учитывая то, что перед карбонизацией рисовую шелуху промывают водой для удаления механических примесей, она содержит 20–30 % мас. воды. Достоинством процесса в КС является то, что его можно проводить при различной влажности, т.к. влага, попадающая в кипящий слой, практически мгновенно испаряется.

Использование печи кипящего слоя для карбонизации РШ в литературе практически не описано, за исключением работы [28], где КС используется для карбонизации РШ с введенным в смесь катализатором.

5.1 Описание аппаратурно-технологической схемы

Для получения активированного углеродного материала из рисовой шелухи Вьетнама нами предложена аппаратурно-технологическая схема (АТС), включающая стадии карбонизации, выщелачивания и выделения диоксида кремния, активации материала, представленная на рисунке 5.2.

В схему встроены аппарат 4 – печь кипящего слоя для карбонизации РШ. Рисовую шелуху взвешивают на платформенных весах 1 и направляют в печь для сжигания 3, куда подают воздух воздуходувкой 2. Образующиеся дымовые газы направляются под дутьевую решетку печи кипящего слоя (КС) – карбонизатора 4. В этот же аппарат загружается взвешенное количество РШ, которая предварительно подвергается промывке от механических примесей в промывателе 5.

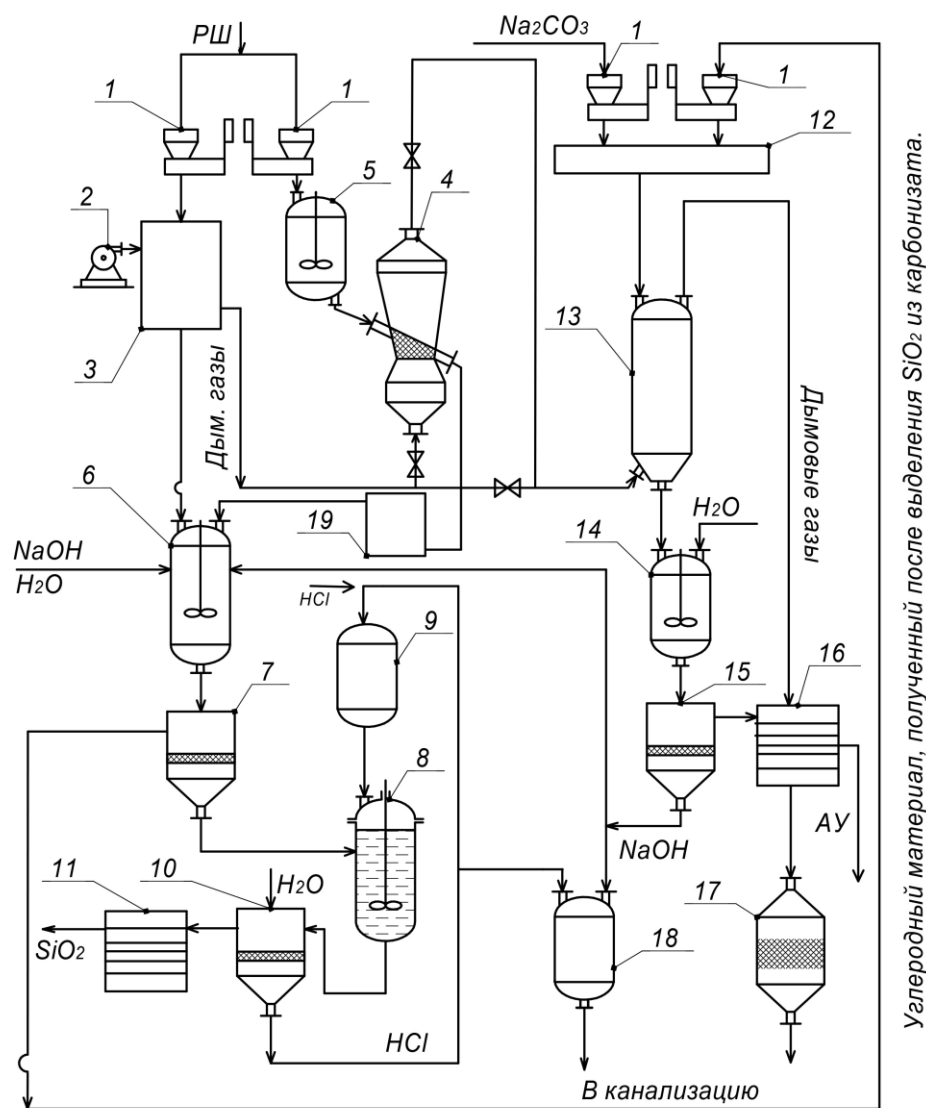


Рисунок 5.2 – Аппаратурно-технологическая схема производства активированного углеродного материала из рисовой шелухи Вьетнама

1 – платформенные весы; 2 – воздуходувка; 3 – печь для сжигания рисовой шелухи; 4 – печь кипящего слоя; 5 – промыватель рисовой шелухи; 6 – автоклав; 7, 10, 15 – фильтр; 8 – осадитель; 9 – емкость кислых растворов; 11 – печь для прокаливания SiO_2 ; 12 – смеситель; 13 – печь активации; 14 – промыватель активированного углеродного материала; 16 – сушилка; 17 – реактор очистки от CO ; 18 – нейтрализатор; 19 – дробилка

Процесс карбонизации проводится при температуре 550–600 °С. Полученный карбонизат поступает в автоклав 6. В этот же аппарат загружается зола, образующаяся в печи 3, и гидроксид натрия; добавляется

вода. В автоклаве 6 при температуре 130–133 °С по реакции (3.12) образуется раствор жидкого натриевого стекла. Углеродсодержащая часть карбонизата при этих условиях не претерпевает химических превращений. Полученную смесь, состоящую из карбонизата и раствора Na_2SiO_3 , разделяют на фильтре 7.

Раствор жидкого натриевого стекла (фильтрат) направляется в осадитель 8, куда из емкости 9 подается раствор HCl с рассчитанной концентрацией. Образующийся осадок промывается водой на фильтре 10 и направляется в печь прокаливания 11 для получения диоксида кремния.

Отделенный на фильтре 7 карбонизат предварительно смешивается в смесителе 12 с отмеренным количеством сухого карбоната натрия и направляется в печь активации 13 шахтного типа. В нижнюю часть печи 13 подаются дымовые газы из печи 3. Процесс активации проводится при температуре до 950 °С с выдержкой при этой температуре в течение 2-х часов. В аппарате 13 осуществляется процесс комбинированной активации: парогазовой (реагенты CO_2 и водяной пар) и химической (реагент Na_2CO_3 и K_2CO_3).

Активированный углеродный материал отмывают от щелочного компонента в промывателе 14 при перемешивании, а осадок (АУ) отделяют от образовавшегося раствора на фильтре 15. АУ сушат в аппарате 16 дымовыми газами или воздухом при температуре 110–120 °С. Дымовые газы, содержащие монооксид углерода, очищаются в аппарате 17 с помощью абсорбционной или каталитической очистки.

Щелочной раствор из фильтра 15 направляется в автоклав 6; избыток раствора поступает в нейтрализатор 18. В этот же аппарат подается избыток кислого раствора после фильтра 10.

Преимущества предлагаемой аппаратурно-технологической схемы:

1. Устраняется необходимость использования газообразного азота.
2. Реализован принцип комбинированной активации, позволяющий использовать компоненты дымовых газов для процесса активации.
3. Утилизация золы после сжигания РШ осуществляется при проведении процесса выщелачивания с образованием раствора жидкого стекла и получении из него диоксида кремния.
4. Пыль из аппарата КС фильтруется в стационарном слое АУ в активаторе и не выбрасывается в атмосферу.
5. При работе установки в периодическом режиме (вынужденное время простоя – накопление сырья) количество однотипного оборудования (платформенные весы, промыватели, фильтры) можно существенно сократить и снизить капитальные затраты.
6. Возможно использование в качестве реагентов и активатора гидроксид и карбонат калия, вместо соединений натрия.
7. Предлагаемую АТС можно реализовать как на крупных, так и на малых предприятиях, приближенных к месту переработки риса.

5.2 Исходные данные для расчета процесса карбонизации рисовой шелухи

Для расчета печи КС, в которой протекает процесс карбонизации, необходимо использовать данные по материальным и тепловым потокам печи для сжигания РШ 3 (рисунок 5.3). Это обусловлено необходимостью установления теплового режима в печи КС, который зависит от теплофизических свойств теплоносителя. Следует отметить, что в настоящей работе предлагается использовать в качестве теплоносителя дымовые газы (ДГ), образующиеся в печи 3 при сжигании части РШ. Это дает следующие неоспоримые преимущества:

1. В ДГ отсутствует кислород (за исключением небольшого количества, оставшегося после процесса сжигания РШ с избытком воздуха).

2. ДГ содержат диоксид углерода и водяной пар, которые являются составляющими компонентами для проведения процесса парогазовой активации и оказывают положительное влияние на процесс получения активированного углеродного материала (стадия активации).

3. Входящие в состав ДГ азот и аргон являются инертами по отношению к процессам, протекающим в АТС.

На рисунке 5.3 приведена схема материальных потоков (сопряженные потоки), учитывающая их взаимодействие при работе печи для сжигания РШ 3 и печи КС 4 для карбонизации РШ в АТС.

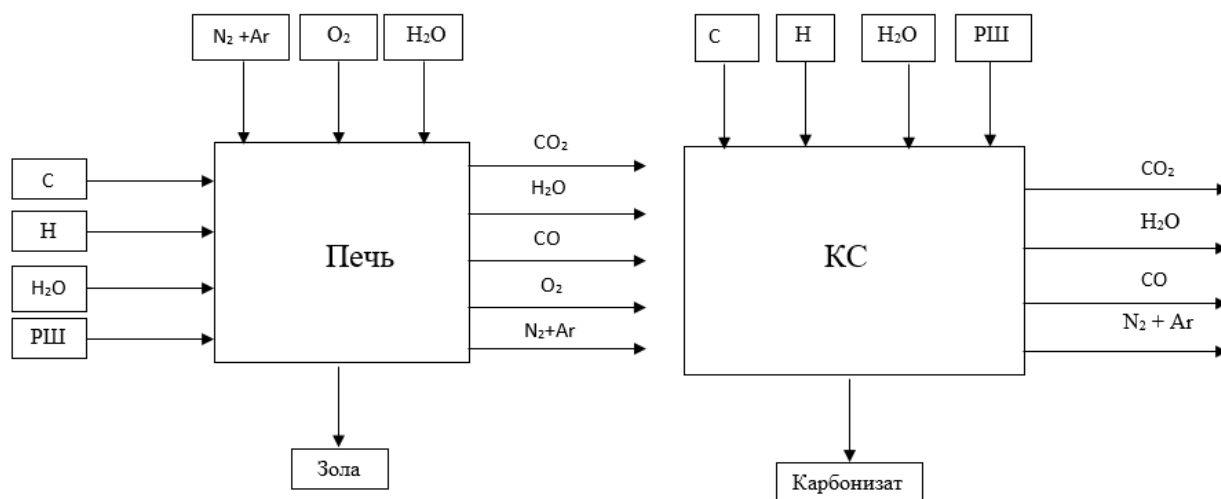


Рисунок 5.3 – Схема сопряженных материальных потоков печи для сжигания РШ и печи КС для карбонизации

Исходные данные, необходимые для расчета режима работы печи для сжигания РШ 3, базируются на результатах проведенных в работе исследований и справочном материале.

1. Состав органической и минеральной составляющих исходной сухой рисовой шелухи определяется на основании элементного анализа (таблица 2.2).

2.	Влажность РШ определяется на основании данных ДТА (рисунок 3.2).	
3.	Влажность РШ после промывки от механических примесей – 20 % мас.	
4.	Состав сухого воздуха (% мас.) принимается на основании справочных данных [160]:	
	азот+аргон	76,9
	кислород	23,1
5.	Относительная влажность воздуха, %	80
6.	Температура поступающего воздуха, °С	30
7.	Температура поступающей РШ, °С	30
8.	Коэффициент избытка воздуха	1,2
9.	Степень сгорания углерода до CO_2 , %	97,0
10.	Степень сгорания углерода до CO , %	2,0
11.	Неполнота сгорания углерода, % мас.	1,0

5.3 Последовательность расчета материальных и тепловых потоков печи для сжигания рисовой шелухи

1. Задаемся расходом карбонизата РШ, необходимым для обеспечения требуемой производительности установки по активированному углеродному материалу ($G_{\text{карб}}$). Карбонизат образуется только при пиролизе сухой рисовой шелухи. Вместе с тем в печи КС 4 карбонизации подвергается РШ после промывки ее в аппарате 5 с целью удаления механических примесей и пыли. После промывки РШ имеет влажность 20 % мас. Тогда расход карбонизата выразится следующим образом:

$$G_{\text{карб}} = G_{\text{РШ}}^{\text{вл}} - G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{исх}} - G_{\text{ГП}},$$

где $G_{\text{РШ}}^{\text{вл}}$ – расход влажной РШ; $G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{исх}}$ – расход воды, содержащейся во влажной РШ; $G_{\text{ГП}}$ – расход газов пиролиза.

При этом $G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{исх}} = 0,2 G_{\text{РШ}}^{\text{вл}}$, $G_{\text{РШ}}^{\text{сух}} = 0,8 G_{\text{РШ}}^{\text{вл}}$. Здесь $G_{\text{РШ}}^{\text{сух}}$ – расход сухой РШ.

В печи 3 после сжигания РШ образуются дымовые газы, расход которых можно определить из выражения:

$$G_{дг} = G_{CO_2(1)} + G_{CO(1)} + G_{N_2+Ar} + G_{H_2O(1)} + G_{O_2}^{изб},$$

где $G_{CO_2(1)}, G_{CO(1)}, G_{N_2+Ar}, G_{H_2O(1)}, G_{O_2}^{изб}$ – расходы диоксида углерода, монооксида углерода, азота, водяного пара, образовавшегося за счет испарения воды из влажной РШ, кислорода, оставшегося после процесса сжигания РШ, соответственно.

2. Рассчитываем расход тепла для процесса карбонизации РШ с заданным расходом.

2.1. Расход тепла, необходимый для карбонизации сухой рисовой шелухи (Q_1), рассчитывается по выражению:

$$Q_1 = G_{РШ}^{сух} \cdot c_p \cdot t,$$

где $G_{РШ}^{сух}$ – расход сухой РШ на карбонизацию; c_p – теплоемкость сухой РШ; t – температура карбонизации.

Теплоемкость РШ рассчитывается аддитивным способом на основании данных элементного анализа [124]. Температура карбонизации определяется по данным ДТА РШ в инертной среде при условии максимального сохранения углеродной матрицы (600 °C).

2.2. Расход тепла на перевод воды в парообразное состояние (Q_2):

$$Q_2 = G_{H_2O(2)} \cdot L,$$

где $G_{H_2O(2)}$ – расход воды, содержащейся в РШ после промывки от механических примесей, L – удельная теплота парообразования.

2.3. Общий (теоретический) расход тепла для проведения процесса карбонизации составляет:

$$Q_{об}^m = Q_1 + Q_2.$$

При этом необходимо учесть потери тепла в окружающую среду, которые составляют 10 % от общего расхода тепла [136]. Тогда практический расход тепла на процесс карбонизации РШ определится по выражению:

$$Q_{об}^{np} = 1,1 Q_{об}^m.$$

3. Рассчитываем расход РШ, которую необходимо сжечь для обеспечения $Q_{об}^{np}$:

$$G_{РШ} = \frac{Q_{об}^{np}}{Q_{РШ}},$$

где $Q_{РШ}$ – теплота сгорания РШ (табл. 2.1).

4. Рассчитываем теоретический расход кислорода, необходимого для сжигания $G_{РШ}$. Расчет можно провести по формуле, базирующейся на данных элементного анализа (таблица 2.2):

$$G_{O_2}^m = \frac{(2,67C_p + 8H_p + S_p - O_p)}{0,231},$$

где C_p, H_p, S_p, O_p – массовое содержание углерода, водорода, серы и кислорода, соответственно.

По данным количественного рентгеноспектрального анализа и CHNS-O сера в данном объекте исследований отсутствует, поэтому S_p из формулы следует исключить. Вместе с тем, учитывая то, что сгорание углерода происходит до соединений CO_2 (97 % мас.), CO (2 % мас.), а также то, что часть непрореагировавшего углерода остается в золе (1 % мас.), более точно расход кислорода определится по реакциям, протекающим при окислении углеродсодержащей части РШ:



Тогда теоретический расход кислорода составит:

$$G_{O_2}^m = G_{O_2}^{CO_2} + G_{O_2}^{CO} + G_{O_2}^{H_2O}.$$

На основании балансового расчета по реакциям (5.1)–(5.3) определяем: $G_{O_2}^{CO_2}, G_{O_2}^{CO}, G_{O_2}^{H_2O}$ – теоретический расход кислорода на образование CO_2 , CO и H_2O с учетом соответствующих коэффициентов.

5. Рассчитываем расход воздуха, необходимого для сжигания рисовой шелухи.

5.1. Расчет расхода сухого воздуха. Учитывая, что массовое содержание кислорода в воздухе составляет 23,1 %, имеем:

$$G_{с.возд}^m = \frac{100}{23,1} G_{O_2}^m = 4,33 G_{O_2}^m.$$

С учетом заданного избытка воздуха ($\alpha=1,2$) практический расход воздуха составит:

$$G_{с.возд}^{np} = 1,2 \cdot 4,33 G_{O_2}^m = 5,2 G_{O_2}^m.$$

При этом на долю инертных (N_2+Ar) приходится 76,9 % мас., тогда:

$$G_{N_2+Ar}^{np} = 0,769 \cdot 5,2 G_{O_2}^m = 4,0 G_{O_2}^m.$$

В дымовых газах остается избыточный кислород, расход которого можно рассчитать следующим образом:

$$G_{O_2}^{изб} = 0,231 \cdot 5,2 G_{O_2}^m = 1,2 G_{O_2}^m,$$

что соответствует избытку, принятому в исходных данных.

5.2. Расчет расхода влажного воздуха. Рассчитываем расход воздуха с учетом содержания в нем водяного пара ($\varphi=80$ %). Влагосодержание паровоздушной смеси (x) определяется по формуле [136]:

$$x = 0,622 \frac{\varphi \cdot p_{нас}}{P - \varphi \cdot p_{нас}}, \quad (5.4)$$

где 0,622 – отношение молярных масс водяного пара и воздуха; P – атмосферное давление; φ – относительная влажность воздуха. Поскольку

$\varphi = \frac{p_n}{p_{нас}}$ при определенной температуре (p_n – парциальное давление водяного

пара, $p_{нас}$ – парциальное давление насыщенного пар при $t=30$ °С), то выражение (5.4) можно записать:

$$x = 0,622 \frac{p_n}{P - p_n}.$$

По таблицам из [136] находим $p_{нас}$ при температуре 30 °С ($p_{нас} = 31,82$ мм рт. ст.) и определяем p_n по выражению:

$$p_n = p_{нас} \cdot \varphi.$$

В результате имеем:

$$p_n = 31,82 \cdot 0,8 = 25,46 \text{ мм рт. ст.}$$

Влагосодержание воздуха при $\phi = 80 \%$ и $t = 30^\circ \text{C}$ составляет:

$$x = 0,622 \frac{25,46}{760 - 25,46} = 0,035 \frac{\text{кг}}{\text{кг} \cdot \text{сух.возд}}.$$

Рассчитываем расход воды, поступающей с воздухом:

$$G_{H_2O(3)} = G_{с.возд}^{np} \cdot x = 0,035 G_{с.возд}^{np}.$$

6. Рассчитываем расход дымовых газов, образующихся после сжигания РШ, с учетом расходов всех компонентов:

$$G_{дг}^{об} = \Sigma G_{дг}^i. \quad (5.5)$$

Общий расход ДГ представляет собой сумму расходов всех компонентов, определенных ранее ($G_{CO_2}, G_{CO}, G_{N_2+Ar}, G_{H_2O(1-3)}, G_{O_2}^{изб}$).

Состав дымовых газов (% мас.) рассчитывается как сумма содержания компонентов, определенных из выражения:

$$C_{дг}^i = \frac{G_{дг}^i}{G_{дг}^{об}} \cdot 100. \quad (5.6)$$

7. Расход зольного остатка ($G_{зо}$) определяется как разность между расходом РШ, поступающей на сжигание, и расходом ДГ. Он должен соотноситься с результатами ДТА в воздухе [155]. В остатке превалирует содержание диоксида кремния, содержатся оксиды металлов (таблица 2.2) и часть несгоревшего углерода (1 % мас.).

Таким образом, определены все материальные (входные и выходные) потоки печи для сжигания РШ. Тепловой баланс печи для сжигания РШ составлять не имеет смысла, поскольку основное назначение печи 3 – обеспечение теплосодержания ДГ, достаточного для создания теплового режима печи КС 4, и цель – обеспечения процесса карбонизации при температуре 600°C – достигнута за счет расчета расхода РШ, пошедшей на сжигание.

5.4 Последовательность расчета материальных и тепловых потоков печи кипящего слоя для карбонизации рисовой шелухи

1. Образовавшиеся в печи 3 ДГ с температурой более 600 °С направляются в печь КС 4, где осуществляется пиролиз РШ с целью получения карбонизата.

Расчет состава материальных потоков печи КС:

1.1. Влажная РШ с расходом $G_{РШ}^{вл}$ загружается в печь КС 4 через боковой штуцер (рисунок 5.4). В нижнюю часть печи КС, подаются дымовые газы из печи 3 с расходом $G_{ДГ}^{об}$. Температура в слое составляет 600 °С. В результате пиролиза РШ выделяются газы пиролиза (ГП), которые по данным масс-спектров содержат следующие основные компоненты: CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂O.

1.2. Расчет расхода газа пиролиза РШ с учетом влажности исходного сырья после промывки РШ от механических примесей:

$$G_{ГП}^{РШ} = G_{CO(2)} + G_{CO_2(2)} + G_{H_2} + G_{CH_4} + G_{H_2O(4)},$$

где $G_{CO(2)}$, $G_{CO_2(2)}$, G_{H_2} , G_{CH_4} , $G_{H_2O(4)}$ – расход монооксида углерода, диоксида углерода, водорода, метана и водяного пара, образовавшегося за счет испарения воды, оставшейся после промывки РШ, соответственно.

1.3. Рассчитать расходы выделившихся газовых компонентов при разложении углеродной составляющей РШ можно на основании хроматографического анализа, но для этого необходимы дополнительные исследования и оборудование. Вместе с тем содержание газов пиролиза (CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂O) можно оценить по величине полного ионного тока, регистрируемого с помощью масс-спектров (рисунок 3.2) [157] по выражению:

$$C_i = \frac{I_i \cdot KOЧ_i}{\sum_{i=1}^n (I_i \cdot KOЧ_i)} \cdot 100, \quad (5.7)$$

где I_i – величина ионного тока i -го компонента; $KОЧ$ – коэффициент относительной чувствительности, определяемый методом калибровки.

Расчет по формуле (5.7) дает значение содержания компонента в % мас.

Учитывая, что при пиролизе РШ до температуры 600 °С образуется 37,69 % мас. карбонизата и 62,31 % мас. газов пиролиза, имеем:

$$G_{карб} = 0,3769G_{РШ}^{сyx}; \quad G_{ГП} = 0,6231G_{РШ}^{сyx}.$$

Следовательно, G_i компонента, входящего в состав газов пиролиза ($G_{CO(2)}, G_{CO_2(2)}, G_{H_2}, G_{CH_4}, G_{H_2O(4)}$), определится следующим образом:

$$G_i = \frac{C_i \cdot 0,6231G_{РШ}^{сyx}}{100}.$$

Расход испарившейся воды ($G_{H_2O(5)}$), оставшейся в сырье после промывки, рассчитываем по формуле:

$$G_{H_2O(5)} = G_{РШ}^{вл} - (G_{карб} + G_{ГП}).$$

$G_{H_2O(5)}$ должен быть равен $0,2G_{РШ}^{вл}$.

1.4. Избыточный кислород, оставшийся в ДГ после сжигания РШ в печи 3, в условиях карбонизации РШ расходуется в печи КС 4 на протекание реакций (5.1)–(5.3). Вместе с тем учесть соотношение образующихся CO_2 , CO и H_2O за счет выгорания части углерода и взаимодействия кислорода с водородом не представляется возможным, поэтому принимаем, что протекает только реакция (5.1). Следовательно, расход $CO_{2(3)}$ составит:

$$G_{CO_{2(3)}} = 2 \cdot 1,2G_{O_2}^m = 2,4G_{O_2}^m.$$

1.5. Рассчитываем расход газа, выходящего из печи КС 4. Он состоит из дымовых газов, выходящих из печи 3, и газов пиролиза, образовавшихся в печи КС 4. Суммируя все расходы, в общем виде получим:

$$G_{газа}^{об} = G_{CO_{2(1-3)}} + G_{CO(1,2)} + G_{N_2+Ar} + G_{H_2} + G_{CH_4} + G_{H_2O(1-5)} \quad (5.8)$$

2. Из уравнения (5.8) видно: в состав газа, выходящего из печи КС 4, входят компоненты (CO_2 , H_2O), которые являются реагентами при парогазовой активации полученного карбонизата, что является

положительным. В результате, в аппарате 13 карбонизат подвергается как химической (за счет введения карбоната щелочного металла), так и парогазовой (за счет присутствия в газе CO_2 , H_2O), то есть комбинированной активации.

Следует иметь в виду, что эффективность совместного действия различных активаторов на пористую структуру активированного углеродного материала к настоящему времени четко не определена, явление мало изучено и является одним из перспективных направлений исследований в области производства активированных углеродных материалов.

3. Поскольку температуры отходящих газов из печи КС 4 недостаточно для проведения активации карбонизата в аппарате 13, в АТС предусмотрено смешивание $G_{\text{газа}}^{\text{об}}$ с дымовыми газами печи сжигания РШ 3, имеющими более высокую температуру, за счет сжигания большого количества РШ. Состав газов активации при смешивании потоков изменится в сторону увеличения расходов G_{CO_2} , G_{CO} , $G_{\text{N}_2+\text{Ar}}$, $G_{\text{H}_2\text{O}}$, которые можно рассчитать, используя выражения, приведенные выше.

5.5 Методика конструктивного расчета аппарата КС

1. Для стабильной работы аппарата КС в процессе карбонизации необходимо определить критическую, рабочую и действительную скорости потока ДГ. Расчет критической скорости ДГ базируется на критерии Лященко (Lu), для определения которого предварительно рассчитывается критерий Архимеда (Ar) по формуле:

$$Ar = \frac{d_{\text{э}}^3 \cdot \rho_{\text{м}} \cdot \rho_{\text{ДГ}} \cdot g}{\mu_{\text{ДГ}}^2}, \quad (5.9)$$

где $d_{\text{э}}$ – эквивалентный диаметр частиц РШ; $\rho_{\text{м}}$ – плотность РШ; $\rho_{\text{ДГ}}$ – плотность дымовых газов; g – ускорение свободного падения; $\mu_{\text{ДГ}}$ – динамический коэффициент вязкости при температуре газа в слое ($t_{\text{с}}^{\text{к}}$).

Эквивалентный диаметр частиц РШ определяем после измельчения (при необходимости) из значений гранулометрического состава, используя таблицу 2.3 и выражение [136]:

$$d_{\text{э}} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_i}},$$

где x_i – содержание фракции в материале; d_i – средний арифметический диаметр фракции.

Динамический коэффициент вязкости ДГ в слое рассчитываем по формуле [160]:

$$\mu_{\text{ДГ}}^k = \frac{C_{\text{CO}_2} \sqrt{M_{\text{CO}_2} \cdot t_{\text{CO}_2}^k} \cdot \mu_{\text{CO}_2} + C_{\text{CO}} \sqrt{M_{\text{CO}} \cdot t_{\text{CO}}^k} \cdot \mu_{\text{CO}} + C_{\text{N}_2 + \text{Ar}} \sqrt{M_{\text{N}_2 + \text{Ar}} \cdot t_{\text{N}_2 + \text{Ar}}^k} \cdot \mu_{\text{N}_2 + \text{Ar}} + C_{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot t_{\text{H}_2\text{O}}^k} \cdot \mu_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{O}_2}^{\text{изб}} \sqrt{M_{\text{O}_2}^{\text{изб}} \cdot t_{\text{O}_2}^{\text{изб}}} \cdot \mu_{\text{O}_2}^{\text{изб}}}{C_{\text{CO}_2} \sqrt{M_{\text{CO}_2} \cdot t_{\text{CO}_2}^k} + C_{\text{CO}} \sqrt{M_{\text{CO}} \cdot t_{\text{CO}}^k} + C_{\text{N}_2 + \text{Ar}} \sqrt{M_{\text{N}_2 + \text{Ar}} \cdot t_{\text{N}_2 + \text{Ar}}^k} + C_{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot t_{\text{H}_2\text{O}}^k} + C_{\text{O}_2}^{\text{изб}} \sqrt{M_{\text{O}_2}^{\text{изб}} \cdot t_{\text{O}_2}^{\text{изб}}}} \quad (5.10)$$

где $C_{\text{CO}_2}, C_{\text{CO}}, C_{\text{N}_2 + \text{Ar}}, C_{\text{H}_2\text{O}}, C_{\text{O}_2}^{\text{изб}}$ – содержание компонентов дымовых газов, рассчитанное на основании их расходов из общего уравнения (5.5); $\mu_{\text{CO}_2}, \mu_{\text{CO}}, \mu_{\text{N}_2 + \text{Ar}}, \mu_{\text{H}_2\text{O}}, \mu_{\text{O}_2}^{\text{изб}}$ – динамический коэффициент вязкости компонентов ДГ [136]; $M_{\text{CO}_2}, M_{\text{CO}}, M_{\text{N}_2 + \text{Ar}}, M_{\text{H}_2\text{O}}, M_{\text{O}_2}^{\text{изб}}$ – молярная масса компонентов ДГ; t_i^k – температура компонентов газа в слое.

Плотность потока ДГ рассчитываем по выражению:

$$\rho_{\text{ДГ}}^{t_k} = \frac{1}{\sum \frac{g_i}{\rho_i}}, \quad (5.11)$$

где g_i – массовая доля компонента; ρ_i – плотность компонента.

Подставляя полученное значение в уравнение (5.9), по критерию Архимеда определяем критерий Лященко [136] при порозности слоя ε . Зная критерий Лященко, рассчитываем критическую скорость ДГ:

$$w_{\text{ДГ}}^{\text{кр}} = \sqrt[3]{\frac{Ly_{\text{кр}} \cdot \mu_{\text{ДГ}} \cdot \rho_{\text{м}} \cdot g}{\rho_{\text{ДГ}}^2}}.$$

Рабочая скорость ДГ рассчитывается по выражению:

$$w = K_w \cdot w_{\text{ДГ}}^{\text{кр}},$$

где K_w – число псевдоожижения (принимается из соображений перемещения частиц в КС с размером 3–10 мкм в интервале 2,5–5,0). При заданном K_w определяется порозность взвешенного слоя (ε). Для этого вновь рассчитывается критерий Lu по формуле:

$$Lu = K_w^3 \cdot Lu_{кр}.$$

Обратной задачей по известным значениям Lu и Ar , согласно зависимости $Lu=f(Ar)$, находим истинное значение ε . Тогда действительная скорость ДГ в свободном сечении аппарата КС будет определяться по формуле:

$$w_o = \frac{w}{\varepsilon}.$$

Скорость дымовых газов непосредственно у дутьевой решетки будет выше скорости газа в КС из-за более высокой температуры:

$$w_{реш} = w \frac{273 + t^k}{273 + t_{ДГ}^{омх}},$$

где $t_{ДГ}^{омх}$ – температура ДГ, отходящих из КС. Выбирается из условия исключения конденсации паров в аппарате КС и трубопроводах между печью КС и аппаратом для активации карбонизата 13 ($t_{ДГ}^{омх} = 125–150$ °С).

Обычно для зерен материала в кипящем слое с d_z равном размеру чешуйки РШ (~5 мм), площадь живого сечения дутьевой решетки принимается равным 10 % от всей площади, следовательно:

$$w_{омв} = 10 \cdot w_{реш}.$$

Критическая скорость псевдоожижения выражается следующим образом:

$$w_{кр.омв} = \frac{w_{омв}}{K_w}.$$

Полная площадь решетки определяется из выражения:

$$S_{реш} = \frac{G^{об}}{\rho_m \cdot w},$$

где $G^{об}$ – общий расход газа на выходе из аппарата.

На основании известной $S_{реш}$ рассчитывается диаметр аппарата:

$$D_{реш} = \sqrt{\frac{S_{реш}}{0,785}}.$$

Для определения размера сепарационного пространства принимается высота в 4 раза больше высоты кипящего слоя. Рассчитать высоту КС (зоны действия струй) позволяет выражение:

$$h_{сгр} = 20d_{отв}.$$

Следовательно $h_{сен} = 4h_{сгр}$, а общая высота аппарата над решеткой (Н) составит:

$$H = h + h_{сен}.$$

Аппарат с вертикальными стенками не обеспечивает осаждения в сепарационном пространстве мелких частиц карбонизата. С одной стороны, это не является критичным, поскольку уносимые газом мелкие частицы будут оседать в фильтрующем слое карбонизата, загруженного для активации в аппарат 13. С другой стороны, эффект уноса мелких частиц из сепарационного пространства нежелателен, поскольку частицы карбонизата, как и частицы РШ, оказывают существенное абразивное действие на стенки аппаратов и трубопроводов. Кроме того, последующая стадия выделения из карбонизата диоксида кремния будет протекать с более высокой скоростью, поскольку за счет увеличения числа мелких частиц возрастает площадь контакта системы Т–Ж при проведении процесса выщелачивания в автоклаве 6.

Максимальной диаметр частицы, уносимой из слоя, можно определить по формуле:

$$d_{макс} = \sqrt{\frac{11,3\mu_{ДГ}^{t^*} \cdot w}{\rho_m}},$$

где $\mu_{ДГ}^{t^*}$ – вязкость ДГ в слое; w – скорость газа в печи.

Для того, чтобы обеспечить осаждение частиц в сепарационном пространстве, необходимо увеличить площадь сечения аппарата:

$$S_{cen} = 1,1 S_{resh} \frac{w}{w_{vit}},$$

где 1,1 – коэффициент снижения скорости потока, по сравнению со скоростью витания, необходимый для обеспечения осаждения частиц. Диаметр сепарационного пространства при рассчитанной S_{cen} будет определяться по формуле:

$$D_{cen} = \sqrt{\frac{S_{cen}}{0,785}}.$$

Эскиз печи КС для карбонизации РШ представлен на рисунке 5.4.

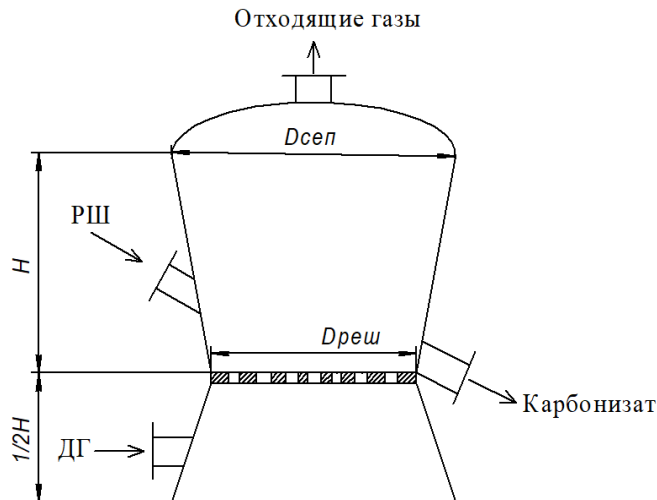


Рисунок 5.4 – Эскиз печи КС для карбонизации рисовой шелухи

Скорость витания частиц можно рассчитать по выражению [136]:

$$w_{vit} = \sqrt[3]{\frac{Ly_{vit} \cdot \mu_g \cdot \rho_m \cdot g}{\rho_g^2}},$$

где μ_g и ρ_g – вязкость и плотность отходящих газов при температуре сепарации (t^{cen}), соответственно, которые рассчитываются по выражениям (5.10) и (5.11). Температура твердого материала – карбонизата РШ, выходящего из печи КС, принимается равной температуре отходящих газов в сепарационном пространстве. Это позволяет не устанавливать

дополнительный теплообменник перед подачей карбонизата в автоклав 6 для проведения процесса выщелачивания диоксида кремния.

Выводы по главе 5

1. Разработана методика расчета материальных и тепловых потоков, а также основных размеров печи кипящего слоя (КС) для карбонизации рисовой шелухи (РШ) при 600 °С. В качестве теплоносителя использованы дымовые газы (ДГ) после сжигания части РШ.

2. Разработана аппаратурно-технологическая схема получения активированного углеродного материала из рисовой шелухи, включающая стадии карбонизации РШ в аппарате КС, выделения из карбонизата диоксида кремния и активации углеродного материала добавками твердых карбонатов калия и натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный в работе комплексный подход к переработке шелухи риса, выращенного в северных районах Вьетнама, заключается в одновременном производстве таких востребованных материалов, как активированные углеродные материалы и сорбенты на основе диоксида кремния.

Разработанный подход включает 3 основные стадии:

1. Карбонизация рисовой шелухи для повышения содержания углерода в образующемся карбонизате в результате деструкции углеродсодержащих соединений (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина).
2. Выделение диоксида кремния из карбонизата выщелачиванием.
3. Активация углеродного материала, образующегося в результате выделения SiO_2 из карбонизата, для получения активированного углеродного материала.

Карбонизацию рисовой шелухи эффективнее проводить пиролизом в инертной среде, поскольку при этом происходит, преимущественно, деструкция углеродсодержащих соединений (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина), в результате которой выделяется значительно меньше CO , CO_2 и H_2O , чем при термоокислительной деструкции (ТОД) этих соединений в процессе карбонизации в среде воздуха. При пиролизе снижение массы материала меньше (60 %), чем при ТОД (87,7 %).

Из карбонизата, содержащего 25 % кремния, выделяют диоксид кремния выщелачиванием (степени выделения от 11,0 до 95,6 %) раствором гидроксида натрия с образованием раствора силиката натрия, из которого раствором соляной кислоты осаждают гель диоксида кремния.

Парогазовая активация (водяным паром или диоксидом углерода) углеродного материала, образующегося в результате выделения SiO_2 из карбонизата, менее эффективна, чем химическая активация карбонатами натрия и калия.

Площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) углеродного материала, активированного при температурах 700–950 °С и времени активации 1, 2 и 3 часа карбонатом калия на 20 % больше, чем $S_{уд}$ активированного карбонатом натрия из-за различий пористой структуры, вызванных различиями в скоростях разложения активаторов при температурах активации. При активации карбонатом калия формируется губчатая структура вычитания с большим содержанием микропор, а при активации карбонатом натрия – агрегированная структура сложения с преобладанием мезопор.

Варьирование таких условий проведения процесса активации, как температура (700–950 °С), времени активации (1, 2 и 3 часа), содержание активатора (3–18 % мас.) позволяет получать активированный углеродный материал с площадью удельной поверхности до 1329 м²/г за счет формирования мезо- и микропористой структуры газообразными соединениями, образующимися при разложении активаторов и их взаимодействии с углеродной матрицей активируемого материала.

Разработана аппаратурно-технологическая схема получения активированного углеродного материала из рисовой шелухи, учитывающая основные параметры процессов пиролиза РШ, выщелачивания диоксида кремния и активации углеродного материала. Разработанная методика расчета аппарата кипящего слоя для карбонизации РШ при 600 °С позволяет определить сопряженные материальные и тепловые потоки, связывающие основные аппараты аппаратурно-технологической схемы, что обеспечивает использование в качестве теплоносителя для процессов карбонизации и активации дымовых газов после сжигания части РШ.

Из-за высоких значений площади удельной поверхности и микропористой структуры, активированный углеродный материал, полученный в результате комплексной переработки рисовой шелухи, обеспечивает эффективную очистку воды от органических соединений до

значений, соответствующих нормам для питьевой воды (СанПиН 2.1.4.559-96).

Дальнейшие исследования в рамках темы диссертационной работы планируется посвятить изучению процессов активации углеродного материала, позволяющих получать активированный углеродный материал с более развитой пористой структурой с целью повышения его сорбционной способности.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. При карбонизации рисовой шелухи при температурах до 520 °С в аргоне снижение массы материала меньше (60%), чем при проведении процесса в воздухе (87,7 %), так как в воздухе происходит термоокислительная деструкция углеродсодержащих соединений (лигнина и целлюлозы) с выделением больших количеств CO, CO₂ и H₂O, а термическая обработка в аргоне сопровождается, преимущественно, деструкцией лигнина и целлюлозы.

2. Пиролиз рисовой шелухи при 600 °С приводит к уменьшению содержания кислорода с 44,42 до 26,17 % мас., водорода с 5,33 до 1,36 % мас. и увеличению содержания кремния с 7,0 до 25,0 % мас. в карбонизате, относительно исходного сырья. При карбонизации формируются агрегаты твердых частиц, состоящие из слоистых образований с развитой структурой макропор (10–12 мкм), соизмеримых с размерами пор исходной шелухи, и межслоевые протяженные пространства с поперечным размером 2–3 мкм, которые можно отнести к щелевидным порам. В газе пиролиза, согласно масс-спектрометрическому анализу, превалируют CO₂, CO, H₂O, образующиеся при термодеструкции функциональных групп целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина.

3. Уравнение регрессии, устанавливающее зависимость параметра оптимизации – степени выделения диоксида кремния из карбонизата, от температуры в интервале 100–133 °С, концентрации гидроксида натрия в растворе от 3 до 6 М, соотношений NaOH/карбонизат 0,3 и 0,6, адекватно описывает экспериментальные данные. Максимальная степень выделения SiO₂ достигает 95,6 % при оптимальных параметрах процесса: температура 133 °С, концентрация NaOH в растворе 6 М, соотношение NaOH/карбонизат равно 0,6.

4. При парогазовой активации углеродного материала площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) незначительно уменьшается при увеличении расхода водяного пара от 0,08 до 0,16 дм³/мин (от 1345 до 1239 м²/г) и

выдержки с 1 до 5 часов (от 1198 до 1102 м²/г) при температуре 850 °С за счет возможного агрегирования воды и частичного разрушения углеродной матрицы. Выход активированного углеродного материала практически не изменяется и составляет 50,0 и 60,0 %, соответственно. При той же температуре активации увеличение расхода диоксида углерода от 0,1 до 0,5 дм³/мин приводит к небольшому увеличению площади удельной поверхности от 1054 до 1097 м²/г при уменьшении выхода активированного углеродного материала от 73 до 56 %, за счет удаления атомов углерода из приповерхностных слоев матрицы. Увеличение расхода пар (газа) и времени активации не приводит к существенному развитию пористости материала; определяющим параметром является температура. Ее увеличение от 700 до 850 °С приводит к росту площади удельной поверхности на 14–18 и 16 % при использовании в качестве активатора водяного пара и СО₂, соответственно. Таким образом, углеродсодержащий материал в процессе получается более чистый, но при этом больше расходуется исходный углерод.

5. Химическая активация углеродного материала, полученного после выделения SiO₂ из карбонизата, твердыми карбонатами калия и натрия начинается при прогреве материала выше 200 °С за счет взаимодействия карбонатов с углеродом с образованием монооксида углерода. Более интенсивное развитие процесса наблюдается за счет разложения карбонатов калия и натрия с образованием СО₂ и его последующим взаимодействием с углеродом при температурах 400–1000 °С. При температуре 850 °С выход углеродного материала, активированного Na₂CO₃ (73 %), меньше, чем активированного K₂CO₃ (83 %), что обусловлено более высокой скоростью реакций образования и удаления СО при активации карбонатом натрия в интервале температур 750–1000 °С. Следовательно, при химической активации углеродного материала выход повышается на 20% по сравнению с парогазовой активацией.

6. Зависимость площади удельной поверхности активированного углеродного материала от массового количества добавленных карбонатов

имеет экстремальный вид. Максимальные значения площади удельной поверхности (990 и 754 м²/г) достигаются активацией с добавлением 13 % мас. Na₂CO₃ при температурах 850 °С (время активации 1 час) и 900 °С (время активации 2 часа), соответственно. При активации K₂CO₃ максимальные значения S_{уд} составляют 1329 м²/г (900 °С, 2 час) при 10 % мас. и 964 м²/г (850 °С, 1 час) при 18 % мас. Большие значения S_{уд} углеродного материала, активированного K₂CO₃, обусловлены различием в формировании структуры твердого материала: поровое пространство с добавкой K₂CO₃ формируется по принципу вычитания с большим содержанием микропор, чем агрегируемая структура сложения, сформировавшаяся при добавке Na₂CO₃ и состоящая, преимущественно, из мезопор.

7. Увеличение температуры активации от 700 до 900 °С для материала с добавкой 10 % мас. K₂CO₃ приводит к существенному росту величины площади удельной поверхности до значений 1129 (время активации 1 час) и 1329 м²/г (время активации 2 часа). При температуре более 900 °С S_{уд} уменьшается до 976 и 987 м²/г, соответственно. Максимальные значения S_{уд}, достигаемые при добавке 13 % Na₂CO₃, составляют 990 м²/г (850 °С, 1 час) и 834 м²/г (800 °С, 2 часа). Уменьшение S_{уд} с дальнейшим ростом температуры связано с деградацией пористой структуры материала за счет удаления части углерода и уменьшения количества микропор. При этом структура, сформированная с добавкой Na₂CO₃ (сложения) деградирует при более низких температурах, в том числе за счет спекания агрегатов. Влияние времени активации на изменение S_{уд} материала можно считать условным, поскольку время является экстенсивным параметром, зависящим от количества загруженного в активатор материала. Исследования показали, что оптимальное время процесса при активации материала карбонатом натрия и калия составляет 1 и 2 часа, соответственно. Таким образом, активированный углеродный материал с наибольшей площадью удельной поверхности

(1329 м²/г) получается в процессе активации карбонатом калия при 900 °С в течении 2 часов.

8. Предложена аппаратурно-технологическая схема получения активированного углеродного материала с площадью удельной поверхности до 1329 м²/г и объемом пор до 0,811 см³/г из рисовой шелухи, включающая аппарат кипящего слоя, позволяющий повысить эффективность карбонизации рисовой шелухи, аппараты для выделения диоксида кремния из карбонизата и активации углеродного материала добавками твердых карбонатов калия и натрия. Разработана методика расчета аппарата кипящего слоя для карбонизации рисовой шелухи при 600 °С, позволяющая определить сопряженные материальные и тепловые потоки, связывающие основные аппараты схемы, что обеспечивает использование дымовых газов после сжигания части рисовой шелухи в качестве теплоносителя для процессов карбонизации и активации.

9. Термическая обработка и химическая активация твердыми карбонатами калия и натрия рисовой шелухи позволяет решить важную экологическую проблему утилизации рисовой шелухи и получить активированный углеродный материала с хорошими эксплуатационными характеристиками ($S_{уд}$ до 1329 м²/г с долей микропор до 60 %, и объемом пор до 0,811 см³/г, выход активированного углеродного материала до 0,18 кг/кг рисовой шелухи), который может быть использован в качестве сорбента при очистке сточных вод и хвостовых газов различных производств, что актуально для улучшения экологической обстановки на территории Социалистической Республики Вьетнам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ghassan, A.H. Study on properties of rice husk ash and its use as cement replacement material / A.H. Ghassan, B.M. Hilmi // *Materials Research*. – 2010. – V. 13. – № 2. – P. 185 – 190.
2. Cristina, D. Activated Carbons Obtained from Rice Husk: Influence of Leaching on Textural Parameters / D. Cristina, G. Dolly, V. Rosa, A. Alejandro, S. Marta. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2008. – V. 47. – No. 14. – P. 4754 – 4757.
3. Chungsangunsit, T. Environmental assessment of electricity production from rice husk: A case study in Thailand Electricity Supply Industry in Transition / T. Chungsangunsit, S.H. Gheewala, S. Patumsawad // *Issues and Prospect for Asia*. – 2010. – No. 20. – P. 51 – 62.
4. Thipwimon, C. Emission Assessment of Rice Husk Combustion for Power Production / C. Thipwimon, H.G. Shabbir, P. Suthum // *World Academy of Science, Engineering and Technology*. – 2009. – V. 3. – No. 5. – P. 1070 – 1075.
5. Санжаровская, М.И. Использование установки брикетирования УБО-2 для решения проблем утилизации растительных отходов / М.И. Санжаровская // *Биоэнергетика*. – 2007. – № 3. – С. 16 – 19.
6. Швец, В.В. Брикетирование отходов биомассы // *Сотрудничество для решения проблемы отходов: II Международная конференция*. 9–10 февраля 2005 г. – Харьков: ИД «ИНЖЭК». – С. 337 – 340.
7. Lech, W.O.S. The effect of rice husk ash as pozzolan in addition to cement Portland class G for oil well cementing / W.O.S. Lech, M.B. Renata, C.O.F. Julio, A.V. Rafael, S.S.P. Dennys, M.A.M. Dulce // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2015. – V. 131. – P. 80 – 85.
8. Fatai, O.A. Production and Characterization of Porous Insulating Fired Bricks from Ifon Clay with Varied Sawdust Admixture / O.A. Fatai // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. – 2012. – V. 11. – No. 10. – P. 970 – 975.

9. Benjamin, I.U. Property optimization of kaolin - rice husk insulating fire – bricks / I.U. Benjamin, O. Emmanuel, O.N. Namessan, G.A. Abasiakan // Electronic journal of practices and technologies. – 2006. – No. 9. – P. 167 – 178.
10. Kumar, S. Utilization of Rice Husk and Their Ash: A Review / S. Kumar, P. Sangwan, R. Dhankhar, V. Mor, S. Bidra // Research Journal of Chemical and Environmental Sciences. – 2013. – V. 1. – Is. 5. – P. 126 – 129.
11. Рис и его качество (перевод с англ.) / Под ред. Е.П. Козьминой. – М.: Колос, 1976. – 400 с.
12. Воронков, М.Г. Кремний и жизнь / М.Г. Воронков, Г.И. Зелчан, А.Ю. Лукевиц. – Рига: Зинатне, 1978. – 578 с.
13. Fernández Ledesma, E. Evaluation of rice husk as an excipient for the pharmaceutical industry / E. Fernández Ledesma, C. Rodríguez Acosta, M. Liva Garrido, I. Díaz Polanco, D. Cazanave Guarnaluce // Journal of Materials and Environmental Science. – 2015. – V. 6. – No. 1. – P. 114 – 118.
14. Maamur, K.N. Rice husk derived silica aerogel as chromatographic packing material for colour separation of purple orchid (*Cattleya bowringiana*) flower / K.N. Maamur, U.S. Jais // Materials Research Innovations. – 2009. – V. 13. – Is. 3. – P. 334 – 336.
15. Патент РФ 2394764 МПК C01B 33/12. Способ получения диоксида кремния. Земнухова Л. А., Федорищева Г. А. Заявка: 2009114380/15, 15.04.2009. Опубликовано: 20.07.2010. Бюл. № 20.
16. Патент РФ 2488558 МПК C01B 33/12. Способ получения аморфного микрокремнезема высокой чистоты из рисовой шелухи. Общество с ограниченной ответственностью "Рисилика". Заявка: 2011136382/05, 01.09.2011. Опубликовано: 27.07.2013 Бюл. № 21.
17. Патент РФ 2061656 МПК C01B 33/12. Способ получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи. Земнухова Л.А., Сергиенко В.И., Каган В.С., Федорищева Г.А. Заявка: 94031518/26, 29.08.1994. Опубликовано: 10.06.1996.

18. Rohani, A.B. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk / A.B. Rohani, Y. Rosiyah, N.G. Seng // *Procedia Chemistry*. – 2016. – V. 19. – P. 189 – 195.

19. Kalapathy, U. An improved method for production of silica from rice hull ash / U. Kalapathy, A. Proctor, J. Shultz // *Bioresource Technology*. – 2002. – V. 85. – Is. 3. – P. 285 – 289.

20. Nittaya, T. Synthesis and Characterization of Nanosilica from Rice Husk Ash Prepared by Precipitation Method / T. Nittaya, N. Apinon // *Special Issue on Nanotechnology*. – 2008. – No. 7. – P. 59 – 65.

21. Prashanta, K.J. Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method / K.J. Prashanta, A. Saha, P. Sabita, K.M. Bijay // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2004. – V. 240. – Is. 1–3. – P. 173 – 178.

22. Zain, M.F.M. Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material / M.F.M. Zain, Md.N. Islam, F. Mahmud, Md.A. Jamil // *Construction and Building Materials*. – 2011. – Vol. 25. – Is. 2. – P. 798 – 805.

23. Бекболот кызы, Б. Получение наночастицы диоксида кремния из рисовой шелухи / Б. Бекболот кызы // *Вестник КГУСТА*. – 2014. – № 1. – С. 142 – 148.

24. Патент США 3959007А. Process for the preparation of siliceous ashes. Norman Pitt. Заявка: 05/407.907, 19.10.1973. Опубликовано: 25.05.1976.

25. Патент РФ 2191159С1 МПК C01В 33/12. Способ получения ультрадисперсного аморфного или нанокристаллического диоксида кремния. Виноградов. В.В., Виноградова Е.П. Заявка: 2001113925/12, 25.05.2001. Опубликовано: 20.10.2002 Бюл. № 29.

26. Патент РФ 2245300 С1 МПК C01В 33/12. Способ переработки кремнийсодержащего растительного сырья и установка для его осуществления. Земнухова Л.А., Юдаков А.А., Сергиенко В.И. Заявка: 2003137329/15, 24.12.2003. Опубликовано: 27.01.2005 Бюл. № 3.

27. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. Пер. с нем. Т.Б. Сергеевой – Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1984. – 215 с.

28. Елецкий, П.М. Синтез и исследование углерод-кремнеземных нанокмползтов, мезо- и микропористых углеродных материалов из высокозольной биомассы: дис... канд. хим. наук: 02.00.15. – Новосибирск. – 2009. –115 с.

29. Lowe, A. Zum reaktionsmechanismus der vergasung von kohlenstoff mit kohlendioxid–I / A. Lowe // Carbon. – 1974. – № 12. – P. 335 – 348.

30. Aworn, A. Preparation of CO₂ activated carbon from corncob for monoethylene glycol adsorption / A. Amphol, T. Paitip, N. Woranan // Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng. Asp. – 2009. – V. 333. – Is. 1–3. – P. 19 – 25.

31. Chang, Ch-F. Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO₂ and Steam / Ch-F. Chang, Ch-Y. Chang, W-T. Tsai // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. – V. 232. – No. 1. – P. 45 – 49.

32. Boonamnuyvitaya, V. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde / V. Boonamnuyvitaya, S-U. Srisuda, W. Tanthapanichakoon // Separation and Purification Technology. – 2005. – V. 42. – Is. 2. – P. 159 – 168.

33. Nabais, J.V. Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp / J.V. Nabais, P. Carrott, C.M.M. Ribeiro, V. Luz, A.L. Ortiz // Bioresource Tech. – 2008. – V. 99. – Is. 15. – P. 7224 – 7231.

34. Joao, M.V.N. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation / M.V.N. Joao, N. Pedro, C. Peter, M.M.L.R. Carrott, A. Macías-García, M.A. Díaz-Díez // Fuel Processing Technology. – 2008. – V. 89. – Is. 3. – P. 262 – 268.

35. Román Suero, S. Control of pore development during CO₂ and steam activation of olive stones / S. Román Suero, F. González, C.M. Gonzalez-Garcia // Fuel Processing Technology. – 2008. – №89. – Is. 3. – P. 715 – 720.

36. Toles, C.A. Steam or carbon dioxide-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production / C.A. Toles, W.E. Marshall, L.H. Wartelle, A. McAloon // Bioresource Technology. – 2000. – V. 75. – Is. 3. – P. 197 – 203.

37. Yoshizawa, N. XRD evaluation of CO₂ activation process of coal- and coconut shell-based carbons / N. Yoshizawa, K. Maruyama, Y. Yamada, M. Zielinska-Blajet // Fuel. – 2000. – V. 79. – Is. 12. – P. 1461 – 1466.

38. Manoj Kumar Reddy, P. Preparation of activated carbons from bio-waste: effect of surface functional groups on methylene blue adsorption / P. Manoj Kumar Reddy, K. Krushnamurthy, S.K. Mahammadunnisa, A. Dayamani, Ch. Subrahmanyam // International Journal of Environmental Science and Technology. – 2015. – V. 12. – Is. 4. – P. 1363 – 1372.

39. Jon, A. Physical activation of rice husk pyrolysis char for the production of high surface area activated carbons / A. Jon, L. Gartzzen, A. Maider, B. Javier, O. Martin // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2015. – V. 54. – No. 29. – P. 7241 – 7250.

40. Bansode, R.R. Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell- and almond shell-based granular activated carbons / R. R. Bansode, J.N. Losso, W.E. Marshall, E.M. Rao, R.J. Portier // Bioresource Technology. – 2003. – V. 90. – Is. 2. – P. 175 – 184.

41. Carlos, J.D-V. Preparation of charcoal from cherry stones / J.D-V. Carlos, G-C. Manuel, G-S. Vicente, P-V. José, L. R-C. María // Applied Surface Science. – 2006. – V. 252. – Is. 17. – P. 5957 – 5960.

42. El-Hendawy, A-N.Al. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs / A-N.Al. El-Hendawy, S.E Samrab, B.S Girgisa // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – V. 180. – Is. 3. – P. 209 – 221.

43. Savova, D. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas / D. Savova, E. Apak, E. Ekinici, F. Yardim, N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova // *Biomass and Bioenergy*. – 2001. – V. 21. – Is. 2. – P. 133 – 142.

44. Zhang, J. Removal of Cu (II) from aqueous solution using the rice husk carbons prepared by the physical activation process / J. Zhang, H. Fu, L. Xiaoshu, J. Tang, X. Xu // *Biomass and Bioenergy*. – 2011. – Vol. 35. – Is. 1. – P. 464 – 472.

45. Suzuki, R.M. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran / R.M. Suzuki, A.D. Andrade, J.C. Sousa, D.C.R. Maria // *Bioresource Technology*. – 2007. – V. 98. – Is. 10. – P. 1985 – 1991.

46. Amjad, El-S. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques / El-S. Amjad, P.N.Alan, K.AL-F. Hafid, C. Neil // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2004. – V. 71. – Is. 1. – P. 151 – 164.

47. Demiral, H. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation / H. Demiral, İ. Demiral, B. Karabacakoğlu, F. Tümsek // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2010. – V. 89. – Is. 2. – P. 206 – 213.

48. Nabais, J.M.V. Production of activated carbons from almond shell / J.M.V. Nabais, C. Laginhas, P. Carrott, M.M.L. Carrott // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – V. 92. – Is. 2. – P. 234 – 240.

49. Ozdemir, M. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalks in a two-stage process / M. Özdemir, T. Bolgaz, C. Saka, O. Şahin // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2011. – V. 92. – Is. 1. – P. 171 – 175.

50. Zabaniotou, A. Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial improvement / A. Zabaniotou, G. Stavropoulos, V.K. Skoulou // *Bioresource Technology*. – 2008. – V. 99. – Is. 2. – P. 320 – 326.

51. Фенелонов В.Б. Пористый углерод / В.Б. Фенелонов. – Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. – 518 с.
52. Foo, K.Y. Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K_2CO_3 activation / K.Y. Foo, B.H. Hameed // *Bioresource Technology*. – 2011. – V. 102. – Is. 20. – P. 9814 – 9817.
53. McKee, D.W. Mechanisms of the alkali metal catalyzed gasification of carbon / D.W. McKee // *Fuel*. – 1983. – V. 62. – Is. 2. – P. 170 – 175.
54. Yeletsy, P.M. Synthesis of mesoporous carbons by leaching out natural silica templates of rice husk / P.M. Yeletsy, V.A. Yakovlev, M.S. Mel'gunov, V.N. Parmon // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2009. – V. 121. – Is. 1–3. – P. 34 – 40.
55. Daifullaha, A.A.M. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material / A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis, H.M.H. Gad // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2004. – V. 235. – Is. 1–3. – P. 1 – 10.
56. Mohamed, M.M. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk / M.M. Mohamed // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – V. 272. – Is. 1. – P. 28 – 34.
57. Rahman, I.A. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical–thermal process / I.A. Rahman, B. Saad, S. Shaidan, E.S. Sya Rizal // *Bioresource Technology*. – 2005. – V. 96. – Is. 14. – P. 1578 – 1583.
58. Kennedy, L.J. Effect of Two-Stage Process on the Preparation and Characterization of Porous Carbon Composite from Rice Husk by Phosphoric Acid Activation / L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, G. Sekaran // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – V. 43. – No. 8. – P. 1832 – 1838.

59. Khalil, L.B. Adsorption characteristics of activated carbon obtained from rice husks by treatment with phosphoric acid / L. B. Khalil // Adsorption Science and Technology. – 1996. – V. 13. – Is. 5. – P. 317 – 325.

60. Guo, Y. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation / Y. Guo, D.A. Rockstraw // Microporous and Mesoporous Materials. – 2007. – V. 100. – Is. 1–3. – P. 12 – 19.

61. Kalderis, D. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse / D. Kalderisa, D. Koutoulakisa, P. Paraskevaa, E. Diamadopoulou, E. Otab, J.O.D. Valle, C.F. Pereirab // Chemical Engineering Journal. – 2008. – V. 144. – Is. 1. – P. 42 – 50.

62. Daifullah, A.A.M. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plants / A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis, H.M.H. Gad // Materials Letters. – 2003. – V. 57. – Is. 11. – P. 1723 – 1731.

63. Mondal, P. Removal of Trivalent Arsenic (As(III)) from Contaminated Water by Calcium Chloride (CaCl₂)-Impregnated Rice Husk Carbon / P. Mondal, C.B. Majumder, B. Mohanty // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2007. – V. 46. – No. 8. – P. 2550 – 2557.

64. Akhtar, M. An economically viable method for the removal of selected divalent metal ions from aqueous solutions using activated rice husk / M. Akhtar, S. Iqbal, A. Kausar, M.I. Bhangar, M.A. Shaheen // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2010. – V. 75. – Is. 1. – P. 149 – 155.

65. Kalderis, D. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times / D. Kalderis, S. Bethanis, P. Paraskeva, E. Diamadopoulos // Bioresource Technology. – 2008. – V. 99. – Is. 15. – P. 6809 – 6816.

66. Sharma, Y.C. Characterization and Adsorption Studies of Cocos nucifera L. Activated Carbon for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions / Y.C. Sharma, Uma, A.S.K. Sinha, S.N. Upadhyay // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2010. – V. 55. – No. 8. – P. 2662 – 2667.

67. Kennedy, L.J. Integrated biological and catalytic oxidation of organics/inorganics in tannery wastewater by rice husk based mesoporous activated carbon–*Bacillus* sp / L.J. Kennedy, D. K. Mohan, G. Sekaran // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – Is. 12–13. – P. 2399 – 2407.

68. Akhtara, M. Sorption potential of rice husk for the removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic investigations / M. Akhtar, M.I. Bhangar, S. Iqbal, S.M. Hasany // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – V. 128. – Is. 1. – P. 44 – 52.

69. Guo, Y. Effects of activation conditions on preparation of porous carbon from rice husk / Y. Guo, K. Yu, Z. Wang, H. Xu // *Carbon*. – 2003. – No. 41. – P. 1645 – 1648.

70. Ahmedna, M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties / M. Ahmedna, W.E. Marshall, R.M. Rao // *Bioresource Technology*. – 2000. – V. 71. – No. 2. – P. 113 – 123.

71. Aygün, A. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties / A. Aygün, S. Yenisoy-Karakaş, I. Duman // *Microporous and mesoporous materials*. – 2003. – Vol. 66. – Is. 2–3. – P. 189 – 195.

72. Bagheri, N. Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide / N. Bagheri, J. Abedi // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2009. – Vol. 87. – Is. 8. – P. 1059 – 1064.

73. Cao, Q. Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob / Q. Cao, K.C. Xie, Y.K. Lv, W.R. Bao // *Bioresource Technology*. – 2006. – Vol. 97. – Is. 1. – P. 110 – 115.

74. Cazetta, A.L. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption / A.L. Cazettaa, A.M.M. Vargasa, E.M. Nogamia, V.C. Almeidaa // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – Vol. 174. – Is. 1. – P. 117 – 125.

75. Adinata, D. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 / D. Adinata, D.W.M. Wan, M.K. Aroua // *Bioresource Technology*. – 2007. – Vol. 98. – Is. 1. – P. 145 – 149.

76. Demiral, H. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse / H. Demiral, G. Gündüzoğlu // *Bioresource Technology*. – 2010. – Vol. 101. – Is. 6. – P. 1675 – 1680.

77. Yang, J. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal / J. Yang, K. Qiu // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – Vol. 165. – Is. 1. – P. 209 – 217.

78. Ghosh, R. A review study on precipitated silica and activated carbon from rice husk / R. Ghosh, S. Bhattacharjee // *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*. – 2013. – Vol. 4. – Is. 4. – P. 156 – 162.

79. An, D. A study on the consecutive preparation of silica powders and active carbon from rice husk ash / D. An, Y. Guo, B. Zou, Y. Zhu, Z. Wang // *Biomass and Bioenergy*. – 2011. – V. 35. – Is. 3. – P. 1227 – 1234.

80. Yan, L. A sustainable route for the preparation of activated carbon and silica from rice husk ash / Y. Liu, Y. Guo, Y. Zhu, D. An, W. Gao, Z. Wang, Y. Ma, Z. Wang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – V. 186. – Is. 2–3. – P. 1314 – 1319.

81. Rhaman, M.T. Preparation and characterization of activated carbon and amorphous silica from rice husk / M.T. Rhaman, M.A. Haque, M.A. Rouf, M.A.B. Siddique, M.S. Islam // *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*. – 2015. – No. 50. – P. 263 – 270.

82. Елецкий, П.М. Синтез и исследование углерод-кремнеземных нанокompозитов, мезо- и микропористых углеродных материалов из высокозольной биомассы: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2009. – 18 с.

83. Gupta, V.K. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase /

V.K. Gupta, A. Rastogi // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V. 153. – Is. 1–2. – P. 759 – 766.

84. Gupta, V.K. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies / V.K. Gupta, A. Rastogi // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V. 152. – Is. 1. – P. 407 – 414.

85. Gupta, V.K. Removal of Dyes from Wastewater Using Bottom Ash / V.K. Gupta, I. Ali, V.K. Saini, T.V. Gerven, B.V.D. Bruggen, C. Vandecasteele // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2005. – V. 44. – No. 10. – P. 3655 – 3664.

86. Gupta, V.K. Removal of lindane and malathion from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste / V.K. Gupta, C.K. Jain, I. Ali, S. Chandra, S. Agarwal // *Water Research*. – 2002. – V. 36. – Is. 10. – P. 2483 – 2490.

87. Wen, Q.B. Study on activated carbon derived from sewage sludge for adsorption of gaseous formaldehyde / Q.B. Wen, C. Li, Z. Cai, W. Zhang, H. Gao, L. Chen, G. Zeng, X. Shu, Y. Zhao // *Bioresource Technology*. – 2011. – V. 102. – Is. 2. – P. 942 – 947.

88. Qada, E.N.El. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm / E.N.El. Qada, S.J. Allen, G.M. Walker // *Chemical Engineering Journal*. – 2006. – V. 124. – Is. 1–3. – P. 103 – 110.

89. Zhang, C. The superior electrochemical performance of oxygen-rich activated carbons prepared from bituminous coal / C. Zhang, D. Long, B. Xing, W. Qiao, R. Zhang, L. Zhan, X. Liang, L. Ling // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – V. 10. – Is. 11. – P. 1809 – 1811.

90. Jibril, B. Effects of feedstock pre-drying on carbonization of KOH-mixed bituminous coal in preparation of activated carbon / B. Jibril, R.S. Al-Maamari, G. Hegde, O. Houache // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2007. – V. 80. – Is. 2. – P. 277 – 282.

91. Sahu, J.N. Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology /

J.N. Sahu, J. Acharya J, B.C. Meikap // *Bioresource Technology*. – 2010. – V. 101. – Is. 6. – P. 1974 – 1982.

92. Yorgun, S. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl_2 activation / S. Yorgun, N. Vural, H. Demiral // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2009. – V. 122. – Is. 1–3. – P. 189 – 194.

93. Acharya, J. Removal of chromium(VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride / J. Acharya, J.N. Sahu, B. K. Sahoo, C.R. Mohanty, B.C. Meikap // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – V. 150. – Is. 1. – P. 25 – 39.

94. Yang, K. Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating / K. Yang, J. Peng, C. Srinivasakannan, L. Zhang, H. Xia, X. Duan // *Bioresource Technology*. – 2010. – V. 101. – Is. 15. – P. 6163 – 6169.

95. Afrane, G. Effect of the concentration of inherent mineral elements on the adsorption capacity of coconut shell-based activated carbons / G. Afrane, O.W. Achaw // *Bioresource Technology*. – 2008. – V. 99. – Is. 14. – P. 6678 – 6682.

96. Guo, S. Effects of CO_2 activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons / S. Guo, J. Peng, W. Li, K. Yang, L. Zhang, S. Zhang, H. Xia // *Applied Surface Science*. – 2009. – V. 255. – Is. 20. – P. 8443 – 8449.

97. Donald, J. Novel carbon-based Ni/Fe catalysts derived from peat for hot gas ammonia decomposition in an inert helium atmosphere / J. Donald, C. Xua, H. Hashimoto, E. Byambajav, Y. Ohtsuka // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – V. 375. – Is. 1. – P. 124 – 133.

98. Veksha, A. The influence of porosity and surface oxygen groups of peat-based activated carbons on benzene adsorption from dry and humid air / A. Veksha, E. Sasaoka, Md.A. Uddin // *Carbon*. – 2009. – V. 47. – Is. 10. – P. 2371 – 2378.

99. Veksha, A. The effects of temperature on the activation of peat char in the presence of high calcium content / A. Veksha, E. Sasaoka, Md.A. Uddin // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2008. – V. 83. – Is. 1. – P. 131 – 136.
100. Ganan-Gomez, J. Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by ZnCl_2 / J. Ganan-Gomez, A. Macias-Garcia, M.A. Diaz-Diez, C. Gonzalez-Garcia, E. Sabio-Rey // *Applied Surface Science*. – 2006. – V. 252. – Is. 17. – P. 5976 – 5979.
101. Ma, J. Effects of preparation parameters on the textural features of a granular zeolite/activated carbon composite material synthesized from elutrilithe and pitch / J. Ma, J. Tan, X. Du, R. Li // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2010. – V. 132. – Is. 3. – P. 458 – 463.
102. Kumar, K.V. Neural network and principal component analysis for modeling of hydrogen adsorption isotherms on KOH activated pitch-based carbons containing different heteroatoms / K.V. Kumar, M.M. Castro, M.M. Escandell, M.M. Sabio, F.R. Reinoso // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – V. 159. – Is. 1–3. – P. 272 – 279.
103. Seredych, M. Role of microporosity and surface chemistry in adsorption of 4,6-dimethyldibenzothiophene on polymer-derived activated carbons / M. Seredych, E.A. Deliyanni, T.J. Bandosz // *Fuel*. – 2010. – V. 89. – Is. 7. – P. 1499 – 1507.
104. Zhu, Z. Preparation and characterization of highly mesoporous spherical activated carbons from divinylbenzene-derived polymer by ZnCl_2 activation / Z. Zhu, A. Li, L. Yan, F. Liu, Q. Zhang // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – V. 316. – Is. 2. – P. 628 – 634.
105. Robertson, J. Hard amorphous (diamond-like) carbons / J. Robertson // *Progress in Solid State Chemistry*. – 1991. – V. 21. – Is. 4. – P. 199 – 333.
106. Martino, D. Improvement of mechanical properties of a-C:H by silicon addition / D. Martino, G. Fusco, G. Mina, A. Tagliaferro, L. Vanzetti, L. Calliari,

M. Anderle // *Diamond and Related Materials*. – 1997. – V. 6. – Is. 5–7. – P. 559 – 563.

107. Chhowala, M. Influence of ion energy and substrate temperature on the optical and electronic properties of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films / M. Chhowalla, J. Robertson, C.W. Chen, S.R.P. Silva, C.A. Davis, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – V. 81. – Is. 1. – P. 139 – 145.

108. Kennedy, L.J. Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk / L.J. Kennedy, J.J. Vijayab, G. Sekarana // *Materials Chemistry and Physics*. – 2005. – V. 91. – Is. 2–3. – P. 471 – 476.

109. Guo, Y. Performance of electrical double layer capacitors with porous carbons derived from rice husk / Y. Guo, J. Qi, Y. Jiang, S. Yang, Z. Wang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – V. 80. – Is. 3. – P. 704 – 709.

110. Frackowiak, E. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors / E. Frackowiak, F. Beguin // *Carbon*. – 2001. – V. 39. – Is. 6. – P. 937 – 950.

111. Ariyadejwanich, P. Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires / P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, S.R. Mukaib, H. Tamon // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – Is. 1. – P. 157 – 164.

112. Lu, C.Y. Catalytic treating of gas pollutants over cobalt catalyst supported on porous carbons derived from rice husk and carbon nanotube / C.Y. Lu, M. Y. Wen, K. H. Chuang // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V. 90. – Is. 3–4. – P. 652 – 661.

113. Casa-Lillo, M.A.D.L. Hydrogen Storage in Activated Carbons and Activated Carbon Fibers / M.A.D.L. Casa-Lillo, F. Lamari-Darkrim, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – V. 106. – No. 42. – P. 10930 – 10934.

114. Schlapbach, L. Hydrogen-storage materials for mobile applications / L. Schlapbach, A. Züttel // *Nature*. – 2001. – V. 414. – P. 353 – 358.

115. Strobel, R. Hydrogen storage by carbon materials / R. Ströbel, J. Garche, P.T. Moseley, L. Jörisen, G. Wolf // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V.159. – Is. 2. – P. 781 – 801.
116. Ефремова, С.В. Физико-химические основы и технология термической переработки рисовой шелухи: [монография] / С.В. Ефремова. – Алматы: [б. и.], – 2011. – 149 с.
117. Коныгин, С.Б. Классификация и геометрические характеристики дисперсных систем / С.Б. Коныгин, С.В. Иваняков. – Самара, 2006. – 32 с.
118. Мищенко, К.П. Краткий справочник физико-химических величин» под редакцией / К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
119. Рипан, Р. Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну. – М.: Мир, 1972. – Т. 1. – 871 с.
120. Реми, Г. Курс неорганической химии. Том 1. Пер. с нем. – М.: ИИЛ, 1963. – 922 с.
121. Крашенинников, М.С. Технология соды / М.С. Крашенинников. – М.: Химия, 1988. – 304 с.
122. Richard, L.L. Thermal stability of potassium carbonate near its melting point / L.L. Richard, S.G. Jeffery, G.G. Nick // *Thermochimica Acta*. – 1998. – V. 316. – Is. 1. – P. 1 – 9.
123. ГОСТ Р 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – Введ. 1976-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 8 с.
124. Korobochkin, V.V. Production of activated carbon from rice husk Vietnam /V.V. Korobochkin, N.V. Tu, N.M. Hieu // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2016. – V. 43. – No. 1.
125. Жбанков, Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск: Наука и техника. – 1972. – 456 с.

126. Сильверстейн, Р. Спектроскопическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д.М. Кимл: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 557 с.
127. Холомейдик, А.Н. Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса: дис... канд. хим. наук. – Владивосток, 2016. – 136 с.
128. Markovska, I.G. A Study on the thermal destruction of rice husk in air and nitrogen atmosphere / I.G. Markovska, L.A. Lyubchev // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2007. – V. 89. – Is. 3. – P. 809 – 814.
129. Hsisheng, T. Thermogravimetric Analysis on Global Mass Loss Kinetics of Rice Hull Pyrolysis / T. Hsisheng, L. Hung-Chi, H. Jui-An // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1997. – V. 36. – No. 9. – P. 3974 – 3977.
130. Chakraverty, A. Investigation of thermal decomposition of rice husk / A. Chakraverty, P. Mishra, H.D. Banerjee // *Thermochimica Acta*. – 1985. – V. 94. – Is. 2. – P. 267 – 275.
131. Кудайбергенов, К.К. Разработка и изучение карбонизированных сорбентов для очистки воды от нефтяных загрязнений: дис. ... д-ра философии (PhD). – Алматы, 2012. – 101 с.
132. Гришечко, Л.И. Исследование процесса синтеза из древесного лигнина жидких углеводородов и аэрозолей: дис. ... канд. хим. наук. – Красноярск, 2014. – 150 с.
133. Конкин, А.А. Углеводородные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А.А. Конкин – М: Химия, 1974. – 376 с.
134. Хохлова, Г.П. Влияние соединений молибдена и железа на термопревращения целлюлозы и целлюлозно-пековой композиции / Г.П. Хохлова, Н.Ю. Шишлянникова, Т.В. Казарбина // *Химическая технология*. – 2004. – №6 (2). – С. 52 – 56.
135. Айнштейн, В.Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Т1 / В.Г. Айнштейн, А.К. Захаров, Г.А. Носов и др. – М.: Издательство: Бином. ЛЗ. – 2014. – 1758 с.

136. Павлов, К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Учебное пособие для вузов / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.
137. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник. Изд. 2, перер. и доп. / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
138. Kavitha, N. Synthesis and Characterization of Nano Silicon Carbide Powder from Agricultural Waste / N. Kavitha, M. Balasubramanian, Y. Deval Vashistha // Transactions of the Indian Ceramic Society. – 2011. – V. 7. – Is. 3. – P. 115 – 118.
139. Janghorban, K. Effect of catalyst and process parameters on the production of silicon carbide from rice hulls / K. Janghorban, H.R. Tazesh // Ceramics International. – 1999. – V. 25. – Is. 1. – P. 7 – 12.
140. Padmaja, G. Production of Silicon Carbide from Rice Husks / G. Padmaja, P.G. Mukunda // American Ceramic Society. – 1999. – V. 82. – Is. 6. – P. 1393 – 1400.
141. Bogeshwaran, K. Production of Silica from Rice husk / K. Bogeshwaran, R. Kalaivani, S. Ashraf, G.N. Manikandan, G.E. Prabhu // International Journal of ChemTech Research CODEN (USA). – 2014. – V. 6. – No. 9. – P. 4337 – 4345.
142. Hieu N.M. A study of silica separation in the production of activated carbon from rice husk in Viet Nam / N.M. Hieu, V.V. Korobochkin, N.V. Tu // Procedia Chemistry. – 2015. – No. 15. – P. 308 – 312.
143. Ахназарова, С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. // С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высш. шк., 1985. – 327 с.
144. Toledano A. Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts / A. Toledano, L. Serrano, J. Labidi // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2012. – V. 87. – No. 11. – P. 1593 – 1599.
145. Коробочкин, В.В. Перспективы производства активированного угля из рисовой шелухи Вьетнама / В.В. Коробочкин Н.М. Хиеу,

Н.В. Усольцева, Н.В. Ту // Химическая промышленность сегодня. – 2016. – № 12. – С. 21 – 28.

146. Ajay, K. Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Status of the Technology / K. Ajay, D.J. David, M.A. Hanna // *Energies*. – 2009. – No. 2. – P. 556 – 581.

147. Ismail, A.F. Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic / A.F. Ismail, K. Khulbe, T. Matsuura. – Springer: International Publishing, 2015. – 331 p.

148. Поконова, Ю.В. Новый справочник химика и технология. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических вещества Ч. I. / Ю.В. Поконова, В.И. Страхов. – С. – Пб.: АНО НПО "Мир и Семья", АНО НПО "Профессионал", 2002. – 988с.

149. Патент РФ 2156731 C01B31/08. Способ получения активного угля. Открытое акционерное общество "Заря" Авторы: Мухин В.М., Зимин Н.А., Зубова И.Д., Тамамьян А.Н., Таратун М.Н., Панченко А.Ф., Войлошников Г.И. Заявка: 99127238/12, 31.12.1999. Опубликовано: 27.09.2000.

150. Matsukata, M. Interaction between Potassium Carbonate and Carbon Potassium into the Carbon Matrix Substrate at Subgasification Temperatures. Migration of Potassium into the Carbon Matrix / M. Matsukata, T. Fujikawa, E. Kikuchi, Y. Morita // *Energy and Fuels*. – 1988. – V. 2. – Is. 6. – P. 750 – 756.

151. David, A.F. Effect of Sodium Carbonate upon Gasification of Carbon and Production of Producer Gas / A.F. David, H.W. Alfred // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1931. – V. 23. – No. 3. – P. 259 – 266.

152. Kiyoshi, O. Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation / O. Kiyoshi, Y. Nobuo, K. Yoshikazu, Y. Atsuo // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 262. – Is. 1. – P. 179 – 193.

153. Alejandro, R.S. On the reaction mechanism of the chemical activation of Quercus Agrifolia char by alkaline hydroxides / R.S. Alejandro, L.R. Cordero-

de, A.P. Julia, A.E. Alfredo // *Journal of Porous Materials*. – 2006. – V. 13. – Is. 2. – P. 123 – 132.

154. Jun'ichi, H. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation / H. Jun'ichi, K. Atsuo, M. Katsuhiko, W.A. Paul // *Carbon*. – 2000. – V. 38. – Is. 13. – P. 1873 – 1878.

155. Коробочкин, В.В. Получение активированного угля пиролизом рисовой шелухи Вьетнама / В.В. Коробочкин, Н.М. Хиеу, Н.В. Ту, Н.В. Усольцева // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2017. – Т. 328. – № 5. – P. 6 – 15.

156. Плаченнов, Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия / Т. Плаченнов, С.Д. Колосенцев. – Л.: Химия, 1988. – 175 с.

157. Патент РФ 2367939 МПК G01N 27/64. Способ проведения количественного масс-спектрометрического анализа состава газовой смеси. Абрамов И.А., Казаковский Н.Т. Заявка: 2008103089/28, 28.01.2008. Опубликовано: 20.09.2009. Бюл. № 26.

158. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ., 2 изд. / С. Грег, К. Синг. Пер. с англ. – М.: Мир, 1970. – 408 с.

159. Проскуляков, В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуляков, Л.И. Шмидт. Л.: Химия, 1977. – 464 с.

160. Дыбина, П.В. Расчеты по технологии неорганических веществ: учебное пособие для вузов / П.В. Дыбина, Ю.И. Вишняк, А.С. Соловьева. – М.: Высш. шк., 1967. – 524 с.

161. Silvestre-Albero, A.M. Low-Pressure Hysteresis in Adsorption: An Artifact? / A.M. Silvestre-Albero, J.M. Juárez-Galán, J. Silvestre-Albero, F. Rodriguez-Reinoso // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2012. – V. 116 (31). – P. 16652 – 16655.

162. Bailey, A. Low Pressure Hysteresis in the Adsorption of Organic Vapours by Porous Carbons / A. Bailey, D.A. Cadenhead, D.H. Davies, D.H. Everett, A.J. Mile // *Transactions of the Faraday Society*. – 1971. – V. 67. – P. 231 – 243.

ПРИЛОЖЕНИЕ А**Соглашение о международном сотрудничестве****AGREEMENT ON INTERNATIONAL COLABORATION**

Between

**National Research Tomsk Polytechnic University
Institute of International Education and language Communication**

and

**Hanoi University of Science and Technology
School of Materials Science and Engineering**

This is an Activity Agreement between the School of Materials Science and Engineering (Hanoi University of Science and Technology, Vietnam), and *Institute of International Education and language Communication (National Research Tomsk Polytechnic University, Russia)*. It sets out the framework for the co-operation between our two institutions for a five-year period. Two institutions and their respective successors and assigns are sometimes individually referred to herein as a "Party" and collectively referred to herein as the "Parties".

1. The Parties shall make an effort to implement, within legal frameworks and subject to availability of resources, the following programs and activities:

- A. Joint research activities;
- B. Participation in seminars and meetings;
- C. Exchange of research materials and other relevant information; and
- D. Exchange of faculty, student, engineer and/or staff.
- E. Co-advise student doing thesis

2. Before beginning any program or activity contemplated herein, the parties will sign a specific agreement (ie detailed written agreement) to promote this agreement to set forth the terms and conditions specify the effective implementation of programs and activities listed under paragraph 1 above.

3. The Parties acknowledge that all personnel visit to and from Russia and Vietnam will be subject to compliance with all immigration regulations applicable to the respective countries.

Outcomes: We expect that there will be useful for both, especially for students and faculties who can update the new research facilities and teaching method through these activities.

Duration

This agreement takes effect on the date it is signed, and is for a five-year period, at the end of which time it will be reviewed for renewal or modification for an additional five-year period. It will not renew automatically.

Modification or Termination

This agreement can be modified or extended at any time by mutual written consent. The agreement can be terminated at will by either party thirty (30) days after giving written notice by registered mail to the responsible representative(s) named below.

Agreement Coordinators

- 1) Each institution will designate an individual (the "Coordinator") to oversee the activities. Coordinators should communicate regularly with each other.
- 2) Coordinators are responsible for tracking student numbers, assuring balance in the programs, suggesting needed modifications, and handling problems. Coordinators will provide their counterparts with up-to-date information on their own institution and its programs, including any special requirements they may have for exchange students.
- 3) Coordinators may assign or delegate aspects of the program to other people, such as faculty advisers. Coordinators are responsible for ensuring that these other individuals perform in a satisfactory way.

Contact Information for Coordinators

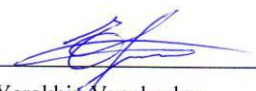
Institute of International Education and
language Communication, TPU
Name: Korobochkin Valeriy Vasilyevich
Position: Professor
Office Tel.:
Mobiphone :
Email: vkorobochkin@tpu.ru

School of Materials Science and
Engineering
Name: Nguyen Van Tu
Position: Professor
Office Tel.: 84-4-38680364
Mobiphone: 84-916396642
Email: tu.nguyenvan@hust.edu.vn

Signatories

For Institute of International Education and
language Communication, TPU

For School of Materials Science and
Engineering


Name: Yerokhin Vyacheslav
Konstantinovich
Title: Director


Name: Prof. Dao Minh Ngung
Title: Director

Date 12.03.2014

Date 12/3/2014



TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
HANOI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

abs. Reply for advisor PhD. student

Hanoi, Mach 12th, 2014

Dear Misters:

Professor Dr. Petr S. Chubik
President of Tomsk Polytechnic University, Russia
Professor Valeriy Vasilyevich Korobochkin

Base on the Activity Agreement between the School of Materials Science and Engineering (Hanoi University of Science and Technology, Vietnam), and Institut of International Education and language Communication (Tomsk University of Technology, Russia).

According to the proposal letter by Professor Valeriy Vasilyevich Korobochkin Tomsk University of Technology; and suggested by Professor Nguyen Van Tu, School of Material Science and Engineering;

School of Material Sciences and Engineering, Hanoi University of Sciences and Technology, agreed to Professor Nguyen Van Tu being co- advisor for PhD. student Nguyen Manh Hieu with Subject:

“Research fabrication technology of activated carbon from rice husk in Vietnam”

Funding to carry out research in Vietnam include: equipment, materials, electricity, water,... undertaken by project 09/HĐ/NĐT-2012. Vietnam.

Through advisor for PhD. student Nguyen Manh Hieu , School of material Science and engineering, Hanoi University of Sciences and Technology hopes to continue to develop partnerships in education, scientific research and student exchanges between Hanoi University of Sciences and Technology and Tomsk Polytechnic University.

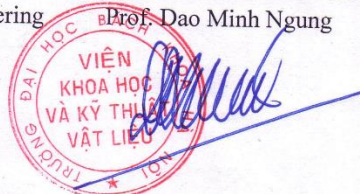
Sincerely,

Advisor

Prof. Nguyen Van Tu

Director of School Materials Science and engineering

Prof. Dao Minh Ngung





TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
HANOI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Hanoi, 10 October 2014

Dear Professors

Professor Dr. Prof. Petr S. Chubik
President of Tomsk Polytechnic University, Russia

Base on the Activity Agreement between the School of Materials Science and Engineering (Hanoi University of Science and Technology, Vietnam), and Institute of International Education and Language Communication (Tomsk University of Technology, Russia).

We are ready to receive PhD. student Nguyen Manh Hieu in our School of Materials Science and Engineering (Hanoi University of Science and Technology, Vietnam) to do the research under the theme:

Stability studies fabrication technology and application of activated carbon from rice husk in Vietnam

Period from December 2014 to April 2015, under supervisor of Prof. Nguyen Van Tu.

We will create all favorable conditions to PhD. student Nguyen Manh Hieu completing his research tasks.

Sincerely.

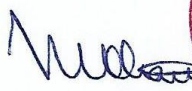
School of Materials Science and Engineering

Director

Prof. DAO MINH Ngung

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт об использовании результатов исследований


PHÓ VIỆN TRƯỞNG
VIỆN KHOA HỌC & KỸ THUẬT VẬT LIỆU
 PGS. *Phạm Mai Khánh*



«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора

Институт материаловедения и инженерии
 Ханойского политехнического университета

к.т.н., профессор Фам Май Кхань

Май 15 2017 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационных исследований

Нгуен Мань Хиеу в научно-исследовательской работе Института материаловедения и инженерии Ханойского политехнического университета

Комиссия в составе: зав. лабораторией термической обработки материалов, к.т.н. Нгуен Нгок Минь, с.н.с. к. т. н. Чинь Ван Чунг, м.н.с. магистр Ле Минь Нгок, настоящим актом подтверждает, что результаты диссертационной работы Нгуен Мань Хиеу по получению активированного угля из рисовой шелухи Вьетнама использованы при разработке технологии термической переработки рисовой шелухи в активированный уголь и диоксид кремния.

Материалы, полученные при карбонизации рисовой шелухи методом пиролиза без доступа воздуха, отделенные от диоксида кремния, и активированные карбонатами калия и натрия обладают высокими значениями удельной поверхности (до 1329 м²/г) и сорбционного объема (до 0,811 см³/г). Указанные материалы могут быть применены в качестве сорбентов при очистке отходящих газов производств и сточных вод от вредных примесей. Разработанные в диссертационной работе подходы к переработке рисовой шелухи и процессы позволяют за счет утилизации отходов переработки риса снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Работа выполнена под руководством д.т.н., профессора Национального исследовательского Томского политехнического университета В.В. Коробочкина и к. т. н., профессора Ханойского университета науки и технологий Нгуен Вань Ту.

Зав. Лабораторией

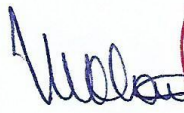
Научный сотрудник лаборатории

Магистр (младший научный сотрудник)

Нгуен Нгок Минь

Чинь Ван Чунг

Ле Минь Нгок


 PHÓ VIỆN TRƯỞNG
 VIỆN KHOA HỌC & KỸ THUẬT VẬT LIỆU
 PGS. *Phạm Mai Khánh*



«APPROVED»
 Deputy Director
 School of Materials Science and Engineering
 Hanoi University of Science and Technology
 Assoc. Prof. Dr. Phạm Mai Khanh
 15th Mai 2017.

CERTIFICATE

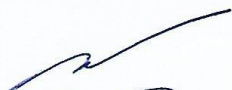
On the use of the results of the thesis by
 Nguyen Manh Hieu in the research work at the School of Materials Science and
 Engineering, Hanoi University of Science and Technology.

The Commission included: Head of the experimental workshop on heat-treatment of
 materials - Ph.D. Nguyen Ngoc Minh, Scientific employee of the workshop - Ph.D.
 Trinh Van Trung, Scientific employee of the workshop - M.Sc. Le Minh Ngoc. This
 certificate confirms that the results of Nguyen Manh Hieu's thesis on the production of
 activated carbon from rice husk in Vietnam were used in the development of
 technology for the heat-treatment processing of rice husk into activated carbon and
 silicon dioxide.

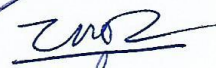
The materials obtained after carbonization of rice husks, followed by separation from
 silicon dioxide, and the activation using potassium and sodium carbonate have a high
 specific surface area (upto 1329 m²/g) and a large adsorbent volume (upto
 0.811cm³/g). The obtained materials can be used as sorbent in the purification of waste
 gasses and waste water from harmful impurities.

The research was performed under the supervision of Prof. Dr. Sc. V.V. Korobochkin
 – National Research Tomsk Polytechnic University and Assoc. Prof. Dr. Nguyen Van
 Tu – Hanoi University of Science and Technology.

Head of the workshop


 Nguyen Ngoc Minh

Scientific employee of the workshop


 Trinh Van Trung

Scientific employee of the workshop


 Le Minh Ngoc