

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (68)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

*Н. О. АППАЗОВ¹, Р. А. ТУРМАНОВ¹, Р. У. ЖАППАРБЕРГЕНОВ¹,
Б. М. ДИЯРОВА², О. С. ЛЫГИНА³, А. Т. ШУРАГАЗИЕВА¹, Н. И. АКЫЛБЕКОВ¹*

¹Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, Кызылорда,
Республика Казахстан,

²Казахский национальный женский педагогический университет,
Алматы, Республика Казахстан,

³Новый университет Лиссабона, Лиссабон, Португалия

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ СО-ТЕРМОЛИЗОМ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И НЕФТЕШЛАМА

Аннотация. Проведен со-термолиз рисовой шелухи и нефтешлама с целью получения широкоприменяемого адсорбента – активированного угля. Карбонизацию проводили в трубчатой печи, изготовленной из нержавеющей стали при температуре 500°C и активацию карбонизата осуществляли водяным паром при температуре 800°C. Изучено влияние соотношения исходных компонентов сырья (шелуха:нефтешлам) на свойства продукта. Оптимальным соотношением для со-термолиза шелуха:нефтешлам является 9:1 (по массе), соответственно. Изучены такие показатели, как адсорбционная активность по йоду, суммарный объем пор по воде, массовая доля влаги и насыпная плотность. Микроструктуру полученного активированного угля изучали на сканирующем растровом электронном микроскопе. Активированный уголь, полученный совместной переработкой рисовой шелухи и нефтешлама в соотношениях 9:1 соответствует активированному углю марки ДАК.

Ключевые слова: активированный уголь, рисовая шелуха, нефтешлам, со-термолиз, активация карбонизата.

Введение. Важнейшим сырьем для получения активного угля являются: древесина (в виде опилок), древесный уголь, торф, торфяной кокс, каменные и бурые угли, а также полукоксы бурых углей. Известны способы получения активированного угля из фруктовых косточек, скорлупы орехов, сельскохозяйственных отходов, отходов бумажного производства, мусора, осадков сточных вод, изношенных резиновых покрышек, отходов производства синтетических полимеров и т.д., которые не нашли широкого промышленного применения [1-5].

Известны способы получения активированного угля из растительных отходов, в частности из отходов ячменя (шелуха и некондиционное зерно) и из соломы рапса [6, 7]. Авторы [8, 9] в исследованиях использовали кукурузные початки в качестве сырья для производства активированного угля. Активацию проводили с использованием диоксида углерода при температурах 800–900 °С, времени активации 20–120 мин и степени обжига 1–71%.

Имеются работы [10, 11] по получению высокопористого активного угля из рисовой шелухи, который имеет селективную сорбционную активность на ионы свинца. Отмечается, что совместная переработка рисовой

шелухи с политетрафторэтиленом показывает высокую пористую структуру [3].

Авторами [12] получен активированный уголь из рисовой шелухи, карбонизацию проводят при температуре 500-700°C с выдержкой 100-120 мин, активацию осуществляют при 780-800°C при расходе водяного пара 2,0-2,5 кг на 1 кг карбонизированного продукта. Адсорбционная активность по йоду активированного угля, полученного данным способом, составляет 20-25%. Недостатком данного способа является низкая адсорбционная активность.

Активированные угли получены из рисовой шелухи путем активации с помощью фосфорной кислоты [13-16], а также получен активированный уголь из рисовой шелухи методом активации с фосфорной кислотой в одностадийном процессе [17].

Задачей данной работы является устранение вышеуказанных недостатков путем проведением процесса со-термолиза рисовой шелухи с нефтешламом с целью получения активированного угля с более высокими сорбционными характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рисовая шелуха измельчена до порошкового состояния на лабораторной мельнице.

Со-термолиз рисовой шелухи и нефтешлама в соотношениях 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 проводили в трубчатой печи, изготовленной из нержавеющей стали высотой 250 мм и внутренним диаметром 25 мм при температуре 500°C и активацией карбонизата водяным паром при 800°C.

Поверхность полученного активированного угля изучали на растровом сканирующем электронном микроскопе JSM-6510 LV фирмы JEOL (Япония).

Свойства полученных активированных углей (адсорбционная активность по йоду, суммарный объем пор по воде, массовая доля влаги, насыпная плотность) определяли по известной методике [18-21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

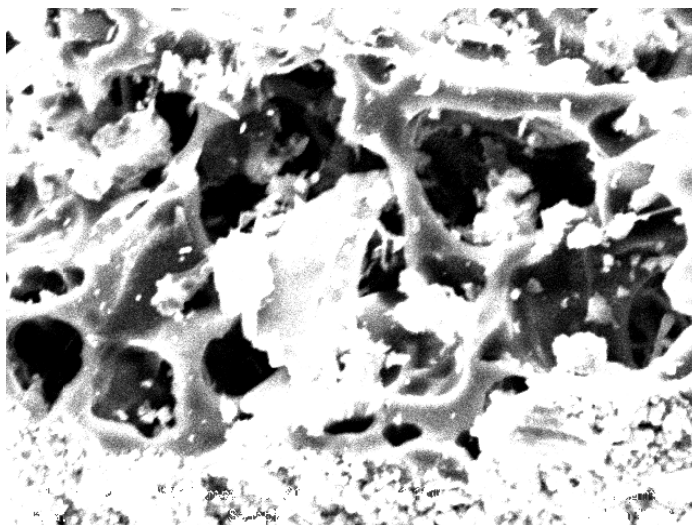
Работу проводили по общей методике: в трубчатую печь помещают смесь рисовой шелухи и нефтешлама в различных соотношениях (таблица), герметизируют и осуществляют карбонизацию со скоростью подъема температуры 10°C в минуту до 500°C и выдерживают при этой температуре 100 мин. Затем с нижней части трубчатой печи подключается сосуд для подачи пара воды с расходом 2:1 на массу карбонизата. Активацию проводят при температуре 800°C.

Физико-химические показатели полученного активированного угля показаны в таблице.

Совместная переработка рисовой шелухи и нефтешлама

Наименование показателя	Результаты экспериментальных исследований				
Массовое соотношение рисовой шелухи и нефтешлама	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5
Выход карбонизата, мас. %	42,7	40,6	36,8	33,7	33,0
Выход активированного угля, мас. %	35	32,4	29,4	26,6	26,2
Адсорбционная активность по йоду, %	46,99	43,18	38,10	31,75	26,67
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	1,41	1,38	1,31	1,28	1,20
Массовая доля влаги, %	4,1	4,5	4,9	5,1	5,3
Насыпная плотность, г/дм ³	201,4	207,9	211,3	213,2	220,8

Микрофотография активированного угля приведена на рисунке, на нем можно увидеть развитую пористую структуру полученного сорбента.



Микрофотография активированного угля полученной из рисовой шелухи и нефтешлама

Выводы. По результатам экспериментальных исследований, полученный продукт при совместной переработке рисовой шелухи и нефтешлама в соотношениях 9:1 соответствует активированному углю марки ДАК (ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый).

Использование предлагаемого способа получения активированного угля по сравнению с известным способом обеспечивает высокую адсорбционную активность и в качестве сырья предлагается использовать рисовую шелуху и нефтешлам. Результаты исследований позволяют рационально использовать природные ресурсы и имеют природоохранное значение.

Работа выполнена при поддержке Комитета науки МОН РК за счет грантового финансирования AP05134356.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
- [2] Arezou Niksiar, Bahram Nasernejad. Activated carbon preparation from pistachio shell pyrolysis and gasification in a spouted bed reactor // Biomass and Bioenergy. – 2017. – Vol. 106. – P. 43-50. – DOI: 10.1016/j.biombioe.2017.08.017.
- [3] Yeru Liang, Chen Yang, Hanwu Dong, Wenqi Li, Hang Hu, Yong Xiao, Mingtao Zheng, Yingliang Liu. Facile Synthesis of Highly Porous Carbon from Rice Husk // ACS Sustainable Chem. Eng., Just Accepted Manuscript. – 2017. – Vol. 5, N. 8. – P. 7111-7117. – DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01315.
- [4] Wenli Zhang, Nan Lin, Debo Liu, Jinhui Xu, Jinxin Sha, Jian Yin, Xiaobo Tan, Huiping Yang, Haiyan Lu, Haibo Lin. Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications // Energy. – 2017. – Vol. 128. – P. 618-625. – DOI: 10.1016/j.energy.2017.04.065.
- [5] Пред.патент РК №15933. Способ получения карбонизированного сорбента для извлечения золота из растворов / Мансуров З.А., Мансурова Р.М., Николаева А.Ф., Васильев Д.Г.; дата опубл. 15.07.2005. Бюл. №7.
- [6] Патент РФ №2315712 на изобретение. Способ получения активированного угля из отходов сельского хозяйства / Хоанг Ким Бонг, Тимофеев В.С., Тёмкин О.Н., Гафаров И.Г., Тимошенко А.В., Артамонова Т.В., Горбачева О.В., Кольвах И.П., Мишулин Г.М., Щепакин М.Б., Кожура Е.А., Хазиев Р.М., Ватолин А.К.; дата опубл. 27.01.2008.
- [7] Патент РФ №2527221 на изобретение. Способ получения активного угля из растительных отходов / Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Карпачев В.В., Харламов С.А., Спиридонов Ю.Я., Гурьянов В.В., Дмитрикова Е.Е.; дата опубл. 27.08.2014.
- [8] 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. – Vol. 333. – Is. 1-3. – P. 19-25.
- [9] 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. – Vol. 232, N 1. – P. 45-49.
- [10] Hanum F., Bani O., Wirani L.I. Characterization of Activated Carbon from Rice Husk by HCl Activation and Its Application for Lead (Pb) Removal in Car Battery Wastewater // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 180, 012151. – DOI: 10.1088/1757-899X/180/1/012151.
- [11] Hanum F., Bani O., Izdiharo A.M. Characterization of Sodium Carbonate (Na₂CO₃) Treated Rice Husk Activated Carbon and Adsorption of Lead from Car Battery Wastewater // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 180, 012149. – DOI: 10.1088/1757-899X/180/1/012149.
- [12] Патент РФ №2609802 на изобретение. Способ получения активного угля из растительного сырья / Клушин В.Н., Тху Аунг Си, Мухин В.М., Вин Мьинт Со, Нистратов А.В., Воропаева Н.Л.; дата опубл. 06.02.2017. Бюл. №4.
- [13] Daifullah A.A.M., Girgis B.S., Gad H.M.H. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – Vol. 235, N 1-3. – P. 1-10. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2003.12.020.
- [14] Mohamed M.M. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – Vol. 272, N 1. – P. 28-34. – DOI: 10.1016/j.jcis.2003.08.071.
- [15] Rahman I.A. Saad B., Shaidan S., Sya Rizal E.S. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process // Bioresource Technology. – 2005. – Vol. 96, N 14. – P. 1578-1583. – DOI: 10.1016/j.biortech.2004.12.015.

[16] Kennedy L.J., Vijaya J.J., Sekaran G. Effect of Two-Stage Process on the Preparation and Characterization of Porous Carbon Composite from Rice Husk by Phosphoric Acid Activation // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – Vol. 43, N 8. – P. 1832-1838. – DOI: 10.1021/ie034093f.

[17] Guo Y, Rockstraw D.A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2007. – Vol. 100. – Is. 1-3. – P. 12-19. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.10.006.

[18] ГОСТ 6217. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.

[19] ГОСТ 17219. Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде. – М.: Издательство стандартов, 1988.

[20] ГОСТ 12597. Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе. – М.: Издательство стандартов, 1989.

[21] ГОСТ 16190. Сорбенты. Метод определения насыпной плотности. – М.: Издательство стандартов, 1970.

REFERENCES

[1] Kinle H., Bader Je. Aktivnyye ugli i ih promyshlennoe primenenie. L.: Himija, 1984. 216 p.

[2] Arezou Niksiar, Bahram Nasernejad. Activated carbon preparation from pistachio shell pyrolysis and gasification in a spouted bed reactor // *Biomass and Bioenergy.* 2017. Vol. 106. P. 43-50. DOI: 10.1016/j.biombioe.2017.08.017.

[3] Yeru Liang, Chen Yang, Hanwu Dong, Wenqi Li, Hang Hu, Yong Xiao, Mingtao Zheng, Yingliang Liu. Facile Synthesis of Highly Porous Carbon from Rice Husk // *ACS Sustainable Chem. Eng., Just Accepted Manuscript.* 2017. Vol. 5, N. 8. P. 7111-7117. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01315.

[4] Wenli Zhang, Nan Lin, Debo Liu, Jinhui Xu, Jinxin Sha, Jian Yin, Xiaobo Tan, Huiping Yang, Haiyan Lu, Haibo Lin. Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications // *Energy.* 2017. Vol. 128. P. 618-625. DOI: 10.1016/j.energy.2017.04.065.

[5] Pred.patent RK №15933. Sposob poluchenija karbonizirovannogo sorbenta dlja izvlechenija zolota iz rastvorov / Mansurov Z.A., Mansurova R.M., Nikolaeva A.F., Vasil'ev D.G.; data opubl. 15.07.2005. Bjul. №7.

[6] Patent RF №2315712 na izobretenie. Sposob poluchenija aktivirovannogo uglja iz othodov sel'skogo hozjajstva / Hoang Kim Bong, Timofeev V.S., Tjomkin O.N., Gafarov I.G., Timoshenko A.V., Artamonova T.V., Gorbacheva O.V., Kol'vah I.P., Mishulin G.M., Shhepakina M.B., Kozhura E.A., Haziev R.M., Vatolin A.K.; data opubl. 27.01.2008.

[7] Patent RF №2527221 na izobretenie. Sposob poluchenija aktivnogo uglja iz rastitel'nyh othodov / Muhin V.M., Voropaeva N.L., Karpachev V.V., Harlamov S.A., Spiridonov Ju.Ja., Gur'janov V.V., Dmitrjakova E.E.; data opubl. 27.08.2014.

[8] 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. Vol. 333. Is. 1-3. P. 19-25.

[9] 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. Vol. 232, N 1. P. 45-49.

[10] Hanum F., Bani O., Wirani L.I. Characterization of Activated Carbon from Rice Husk by HCl Activation and Its Application for Lead (Pb) Removal in Car Battery Wastewater // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2017. Vol. 180, 012151. DOI: 10.1088/1757-899X/180/1/012151.

[11] Hanum F., Bani O., Izdiharo A.M. Characterization of Sodium Carbonate (Na₂CO₃) Treated Rice Husk Activated Carbon and Adsorption of Lead from Car Battery Wastewater // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2017. Vol. 180, 012149. DOI: 10.1088/1757-899X/180/1/012149.

[12] Patent RF №2609802 na izobretenie. Sposob poluchenija aktivnogo uglja iz rastitel'nogo syr'ja / Klushin V.N., Thu Aung Si, Muhin V.M., Vin M'int So, Nistratov A.V., Voropaeva N.L.; data opubl. 06.02.2017. Bjul. №4.

[13] Daifullah A.A.M., Girgis B.S., Gad H.M.H. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2004. Vol. 235, N 1-3. P. 1-10. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2003.12.020.

[14] Mohamed M.M. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. Vol. 272, N 1. P. 28-34. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.08.071.

[15] Rahman I.A. Saad B., Shaidan S., Sya Rizal E.S. Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process // Bioresource Technology. 2005. Vol. 96, N 14. P. 1578-1583. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.12.015.

[16] Kennedy L.J., Vijaya J.J., Sekaran G. Effect of Two-Stage Process on the Preparation and Characterization of Porous Carbon Composite from Rice Husk by Phosphoric Acid Activation // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. Vol. 43, N 8. P. 1832-1838. DOI: 10.1021/ie034093f.

[17] Guo Y., Rockstraw D.A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation // Microporous and Mesoporous Materials. – 2007. Vol. 100. Is. 1-3. P. 12-19. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.10.006.

[18] GOST 6217. Ugol' aktivnyj drevesnyj droblenyj. Tehnicheskie uslovija. M.: IPK Izdatel'stvo standartov, 2003.

[19] GOST 17219. Ugli aktivnye. Metod opredelenija summarnogo ob#ema por po vode. M.: Izdatel'stvo standartov, 1988.

[20] GOST 12597. Sorbenty. Metod opredelenija massovoj doli vody v aktivnyh ugljah i katalizatorah na ih osnove. M.: Izdatel'stvo standartov, 1989.

[21] GOST 16190. Sorbenty. Metod opredelenija nasyjnoj plotnosti. M.: Izdatel'stvo standartov, 1970.

Резюме

*Н. О. Аппазов, Р. А. Турманов, Р. У. Жаппарбергенов, Б. М. Диярова,
О. С. Лыгина, А. Т. Шурагазиева, Н. И. Акылбеков*

КҮРІШ ҚАУЫЗЫ МЕН МҰНАЙ ШЛАМЫН СО-ТЕРМОЛИЗДЕУ АРҚЫЛЫ БЕЛСЕНДІРІЛГЕН КӨМІР АЛУ

Кең қолданылатын адсорбент – белсендірілген көмір алу мақсатында күріш қауызы мен мұнай шламын со-термолиздеу үрдісі жүргізілді. Карбонизация 500°C температурада тотықпайтын болаттан жасалған түтікті пеште жүргізілді, карбонизатты белсендіру су буымен 800°C температурада іске асырылды. Шикізаттың бастапқы компоненттері қатынасының (күріш қауызы:мұнай шламы) өнім қасиетіне әсері зерттелді. Со-термолиздеу нәтижесі бойынша оңтайлы қатынас күріш қауызы:мұнай шламы = 9:1 (массасы бойынша) болып табылады. Йод бойынша адсорбциялық белсенділік, су бойынша жалпы кеуектер көлемі, судың массалық үлесі және ұнтақты тығыздық тәрізді көрсеткіштер зерттелді. Алынған белсендірілген көмірдің микроқұрылымы сканерлеуші растрлы электронды микроскоп көмегімен зерттелді. Күріш қауызы мен мұнай шламы 9:1 қатынаста бірге өңдеу арқылы алынған белсендірілген көмір ДАК маркасына сәйкес келеді.

Түйін сөздер: белсендірілген көмір, күріш қауызы, мұнай шламы, со-термолиз, карбонизатты белсендіру.

Summary

*N. O. Appazov, R. A. Turmanov, R. U. Zhapparbergenov, B. M. Diyarova,
O. S. Lygina, A. T. Shuragaziyeva, N. I. Akylbekov*

OBTAINING OF ACTIVATED CARBON BY CO-THERMOLYSIS OF RICE HUSK AND OIL SLUDGE

Carrying out joint activities in order to obtain a widely used adsorbent – activated carbon. A carbonization tube in a tube furnace made of stainless steel at a temperature of 500°C, and activation of a carbonizate carried out by steam at a temperature of 800°C. The influence of the ratio of the initial components of the raw material (husk:oil sludge) on the properties of the product was studied. Husk:oil sludge is 9:1 (by weight), respectively. Indicators such as water adsorption activity, total owner volume and bulk figure were studied. The microstructure of the obtained activated carbon was studied on a scanning electron microscope. 9: 1 corresponds to activated carbon brand DAK.

Key words: activated carbon, rice husk, oil sludge, carbonization, activating of carbonizate.