

## Разработка метода получения карбокерамических адсорбентов на основе пористого углерода

<sup>1</sup>Сейтжанова М.А. \*, <sup>1</sup>Керимкулова М.Р.,  
<sup>2</sup>Шынтореев Е.Б., <sup>1,2</sup>Азат С.,  
<sup>1,2</sup>Керимкулова А.Р., <sup>1</sup>Мансуров З.А.

<sup>1</sup>Институт проблем горения,  
г. Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Казахский национальный университет  
имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан  
\*E-mail: makpal\_90.90@mail.ru

В настоящее время в мире ощущается нехватка чистой воды, поэтому на первое место выходят проблемы связанные с ее очисткой. Все более жесткие экологические требования, предъявляемые к воде, требуют поиска новых экологически чистых технологий. Одной из таких является технология очистки с помощью адсорбентов полученных из природного сырья. Сложившаяся в настоящее время ситуация в этой области исследований вызвала необходимость совершенствования сорбционных технологий и селективных процессов очистки загрязненных растворов и технологических жидкостей для комплексного решения ресурсосберегающих и экологических проблем.

В работе были получены углерод-керамические сорбенты из карбонизированной рисовой шелухи (КРШ) и глины Тонкерисского месторождения с помощью активации фосфорной кислотой (5%  $H_3PO_4$ ) при температуре от 900°C до 1200°C. В данной работе были изучены удельная поверхность, пористость углерод-керамических сорбентов на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр-М», адсорбционная способность по метиленовому голубому и сорбционная способность по отношению к ионам тяжелых металлов. Установлено, что оптимальной температурой активации образцов является 900°C, а наиболее высокую механическую прочность имеет образец, содержащий 30 % КРШ.

**Ключевые слова:** глина; рисовая шелуха; карбонизация; керамический сорбент; прочность; удельная поверхность.

## Кеуекті көміртек негізіндегі карбокерамикалық адсорбенттерді алу әдісін жасау

<sup>1</sup>Сейтжанова М.А. ,  
<sup>1</sup>Керимкулова М.Р., <sup>2</sup>Шынтореев Е.Б.,  
<sup>1,2</sup>Азат С., <sup>1,2</sup>Керимкулова А.Р.,  
<sup>1</sup>Мансуров З.А.

<sup>1</sup>Жану проблемаларының институты,  
Алматы қ., Қазақстан  
<sup>2</sup>Ал-Фараби атындағы Қазақ ұлттық  
университеті, Алматы қ., Қазақстан  
\*E-mail: makpal\_90.90@mail.ru

Қазіргі уақытта әлемде таза су тапшылығы орын алғандықтан, суды тазартуға байланысты мәселелер бірінші орынға шығып отыр. Суға қойылатын қатаң экологиялық талаптар жаңа экологиялық таза технологияларды іздеуді талап етеді. Солардың бірі табиғи шикізаттан алынған адсорбенттердің көмегімен тазарту технологиясы болып табылады. Қазіргі уақытта бұл зерттеу саласында орын алған жағдай сорбциялық технологияларды және ластанған ерітінділер мен технологиялық сұйықтықтарды тазартудың селективті процестері мен ресурс үнемдеуші және экологиялық мәселелерді кешенді шешу үшін дамытуды қажет етеді.

Жұмыста карбонизделген күріш қауызынан (ККҚ) және Төңкеріс кен орны сазынан фосфор қышқылымен (5%  $H_3PO_4$ ) активациялау арқылы 900°C-тан 1200°C дейін температурада көміртек-керамикалық сорбенттер алынды. Бұл жұмыста көміртек-керамикалық сорбенттердің меншікті беттік ауданы, кеуектілігі «Сорбтометр-М» меншікті беттік аудан анализаторында, адсорбциялық қабілеті метилен көгі және сорбциялық қабілеті ауыр металдар иондарының қатынасы бойынша анықталды. Нәтижесінде үлгілерді активациялаудың оптимальды температурасы 900°C болып табылатыны және жоғары механикалық беріктілікті 30% - ККҚ құрамды үлгі көрсететіні анықталды.

**Түйін сөздер:** саз; күріш қауызы; карбонизация; керамикалық сорбент; беріктілік; меншікті беттік аудан.

## Development of the method for obtaining carbon ceramic adsorbents based on porous carbon

<sup>1</sup>Seytzhanova M.A. \*, <sup>1</sup>Kerimkulova M.R.,  
<sup>2</sup>Shyntoreev E.B., <sup>1,2</sup>Azat S.,  
<sup>1,2</sup>Kerimkulova A.R., <sup>1</sup>Mansurov Z.A.

<sup>1</sup>Institute of Combustion Problems,  
Almaty, Kazakhstan  
<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University,  
Almaty, Kazakhstan  
\*E-mail: makpal\_90.90@mail.ru

Currently the world experiences a shortage of pure water, so the problems associated with water purification become most important. Increasingly stringent environmental requirements for water require the search for new environmentally friendly technologies. One of such techniques is based on the purification of water by adsorbent obtained from natural raw materials. The current situation in this area of research has caused the need to improve selective sorption technologies and treatment processes of contaminated fluids in order to address resource and environmental issues.

In this work, carbon-ceramic sorbents were obtained from carbonized rice hull (CRH) and Tonkeris clay (from Tonkeris region, Kazakhstan) by activation with phosphoric acid (5%  $H_3PO_4$ ) at a temperature 900-1200°C. Surface area, porosity, adsorption capacity of methylene blue and the sorption capacity for heavy metal ions of the obtained carbon-ceramic sorbents were studied. Optimum activation temperature of samples is 900°C. The sample containing 30% CRH has the highest mechanical strength.

**Keywords:** clay; rice husk; carbonization; ceramic sorbent; strength; surface area.



УДК 54-414:628.34

<http://dx.doi.org/10.15328/cb569>

## Разработка метода получения карбокерамических адсорбентов на основе пористого углерода

<sup>1</sup>Сейтжанова М.А.\*, <sup>1</sup>Керимкулова М.Р., <sup>2</sup>Шынтореев Е.Б., <sup>1,2</sup>Азат С.,  
<sup>1,2</sup>Керимкулова А.Р., <sup>1</sup>Мансуров З.А.

<sup>1</sup>Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

\*E-mail: makpal\_90.90@mail.ru

### 1. Введение

Интерес к разработке способов получения и использования доступных адсорбентов на основе активных углей существенно повысился вследствие обострения экологических проблем, решение которых потребовало создания новых технологий для детоксикации объектов окружающей среды [1]. В мире разработано более 200 видов сорбентов из различных видов сырья, которые отличаются как по способам получения, так и по особенностям применения. Разработка технологий получения сорбентов для очистки воды на основе использования отходов сельскохозяйственной промышленности является экономически и технологически оправданным направлением [2-5].

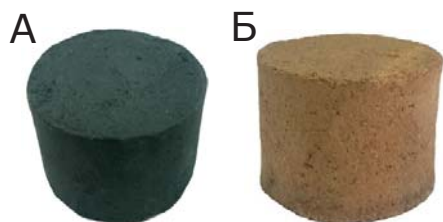
Рисовая шелуха (РШ) состоит из ряда органических соединений, основными из которых являются целлюлоза, гемицеллюлоза лигнин и аморфный диоксид кремния. По химическому составу в РШ содержится более 35% мас. углерода и около 20% мас. диоксида кремния. Поэтому РШ является дешевым возобновляемым сырьем для получения аморфного диоксида кремния, карбида кремния, а также углеродсодержащих сорбентов [6-9].

В связи с этим, целью данной работы являлась разработка методов получения керамических сорбентов на основе рисовой шелухи (РШ) и Тонкерисской глины (ТГ), а также исследование их сорбционных и физико-химических характеристик.

### 2. Эксперимент

Для получения карбонизированных материалов в качестве исходного сырья были использованы РШ и ТГ. Для активации исходных материалов была применена 70% фосфорная кислота ( $H_3PO_4$ ), а в роли связующего компонента - стекло марки «Glass fill». Рисовую шелуху, являющуюся отходом сельскохозяйственной промышленности, несколько раз промывали дистиллированной водой для удаления пыли и сушили при 110°C течение 1 часа. Тонкерисскую глину предварительно измельчали и просеивали для удаления камней и прочих примесей [4].

Углерод-керамические сорбенты получали в две последовательные стадии: карбонизация РШ и химическая активация. Карбонизацию РШ проводили во вращающемся реакторе в инертной среде при температуре 800°C, со скоростью подачи аргона 50 см<sup>3</sup>/мин, время карбонизации составляло 30-60 мин. Для получения керамического сорбента использовали глину Тонкерисского (ТГ) месторождения Акмолинской области. Смесь готовили из карбонизированной РШ, составляющей 30%, 20%, 15%, 10% от общей массы и ТГ, смесь из РШ и ТГ смешивали с 5% раствором фосфорной кислоты. Из готовой массы получали образцы цилиндрической формы с помощью пресс-формы, затем сушили при комнатной температуре в течение суток. Далее высушенные образцы прокаливали 2 часа в сушильном шкафу при температуре 120°C. Кальцинацию образцов проводили в муфельной печи при температурах от 900°C до 1200°C в течение 3 ч (Рисунок 1).



**Рисунок 1** – Фотографии образцов до (А) и после (Б) 3 часовой кальцинации в муфельной печи

Для изучения сорбционных свойств углерод-керамических сорбентов использовали модельные растворы соответствующих солей металлов Cd(II), Pb(II) и Cu(II) и стандартный сорбат органических веществ – краситель метиленовый голубой. Соотношение сорбента к раствору составляло 1 г на 50 мл раствора. Концентрацию ионов металлов после сорбции определяли атомно-абсорбционной спектроскопией (AAnalyst 200), концентрацию красителя – фотоэлектроколориметрическим методом на приборе КФК-2 по соответствующим методикам [1].

Рентгенофазовый анализ керамических сорбентов проводили на рентгеновском дифрактометре “ДРОН-3М”.

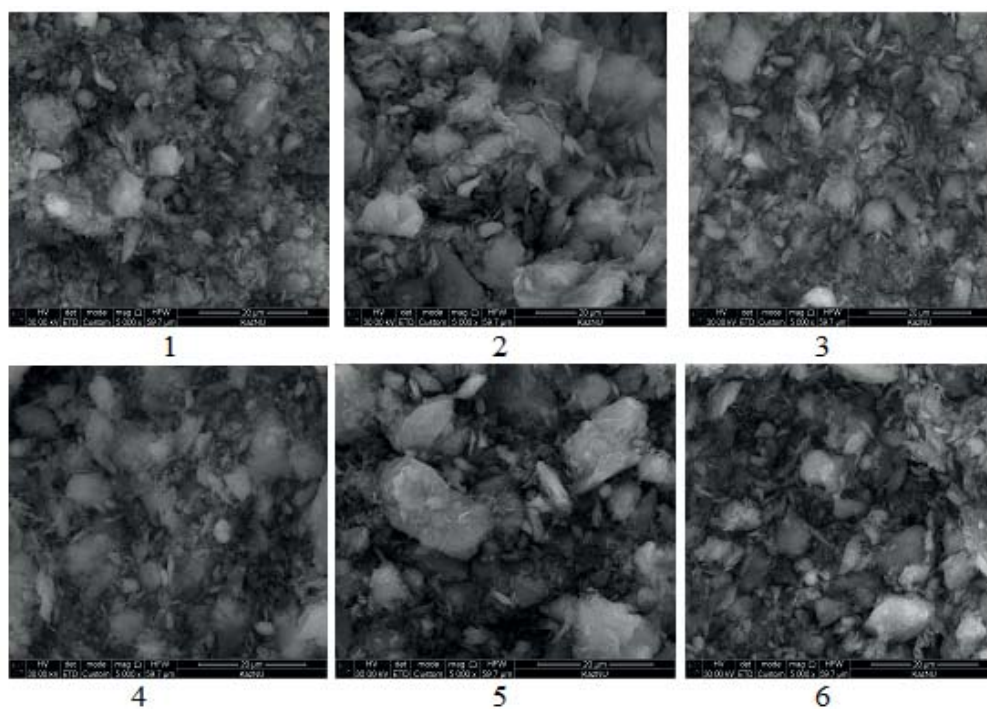
Удельную поверхность образцов исследовали, на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр М».

Для выявления морфологических и структурных особенностей углерод-керамических материалов (УКМ) применялся метод электронной микроскопии. Исследования проводились на микроскопе Quanta 3D 200i Dual System, FEI со встроенной системой энергодисперсионного микроанализа.

### 3. Результаты и обсуждение

На рисунке 2 показаны электронные микроснимки образцов ТГ и РШ, полученных при разных соотношениях. Как видно из рисунка 2, все образцы углерод-керамического материала имеют шероховатую поверхность.

Удельная поверхность образцов УКС измеряли методом тепловой десорбции аргона (Сорбтометр-М) и рассчитывали, используя уравнение Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ). В таблице 1 приведены результаты удельной поверхности, пористости и плотности углерод-керамических сорбентов.



**Рисунок 2** – Электронные микроснимки образцов УКМ

**Таблица 1** – Удельная поверхность, пористость и плотность керамических сорбентов

Углерод керамические сорбенты			$S_{(БЭТ)}, \text{ м}^2/\text{г}$	Средний размер пор, нм	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
ТГ, %	РШ, %	Стекло, %			
75	20 (м)	5	24,7	1,7	0,1
75	20	5	17,4	1,7	0,1

По сравнению с немолотым образцом УКС (17,4 м<sup>2</sup>/г), при температуре – 900°С, наблюдается увеличение (24,7 м<sup>2</sup>/г) величины удельной поверхности. Наибольшей удельной поверхностью (24,7 м<sup>2</sup>/г) обладает сорбент, полученный из молотого РШ.

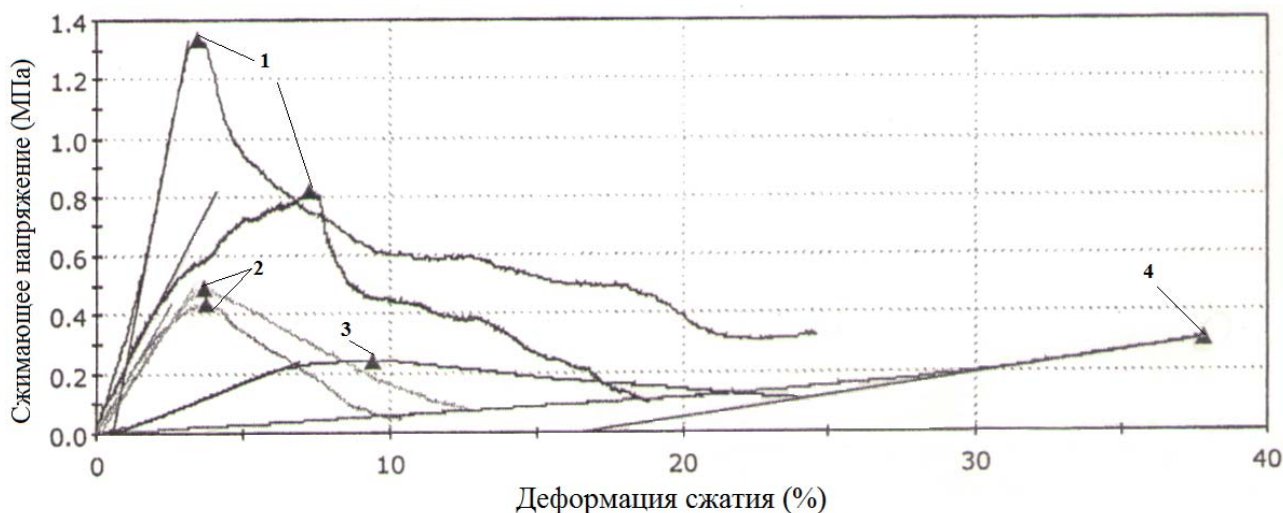
Элементный состав образцов УКМ был определен с помощью приставки EDAX сканирующего электронного микроскопа фирмы Quanta 3D 200i Dual System, FEI. По данным элементного анализа образцов УКМ выявлено увеличение содержания углерода на 60,46% и уменьшение содержания кислорода на 0,17% для УКМ-2; уменьшение содержания Mg на 0,88%, Al на 12,43% и увеличение содержания Si на 21,95%, содержания K на 1,51% для УКМ-6 (Таблица 2).

Определение механической прочности УКС проводили на приборе Instron 5500 R. На рисунке 3 показано влияние деформации сжатия (%) на сжимающее напряжение (МПа) углерод-керамических сорбентов, не обработанных фосфорной кислотой.

Как видно из рисунка 3, образец УКС - 1, содержащий 30% - КРШ, имеет высокую прочность (1,34 МПа), самой низкой прочностью обладает образец КРС - 4, содержащий 20%- КРШ (0,31 МПа).

Далее на приборе Cyber-Plus Evolution исследовали механическую прочность следующих сорбентов: УКС (РШ-23%, ТГ-72%, Стекло-5%), УКС (РШ-30%, ТГ-70%), УКС (КРШ-26%, ТГ-69%, Стекло-5%) и УКС (КРШ-25%, ТГ-75%). Как видно из таблицы 3, наибольшей механической прочностью обладает образец УКС - 3 (15,9 кН), а менее прочным оказался образец УКС - 4 (21 Н).

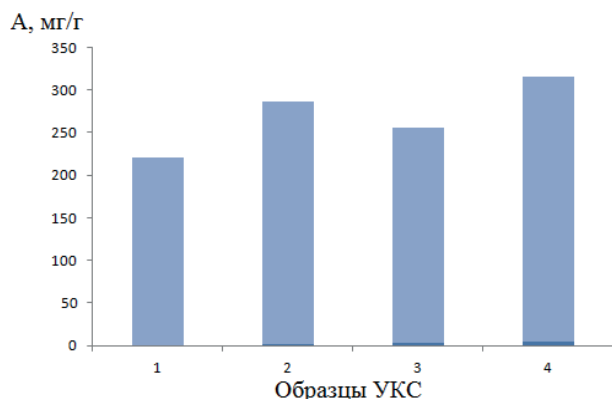
Для предварительной оценки сорбционной способности образцов УКМ определена адсорбционная способность в отношении красителя метиленового голубого. Сорбцию метиленового голубого проводили из раствора с начальной концентрацией 1500 мг/л. В результате исследования (Рисунок 4) было выяснено, что относительно большой адсорбционной способностью обладает образец УКС-4 (30% РШ) – 312 мг/г.



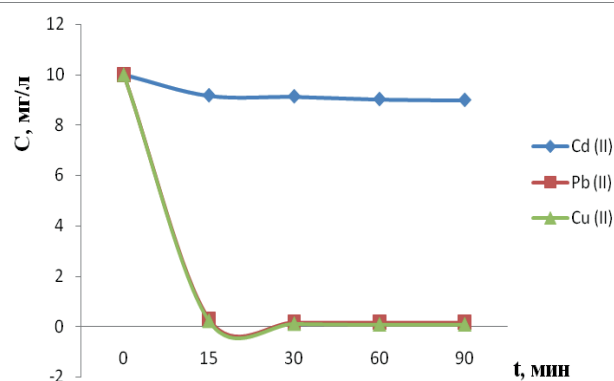
**Рисунок 3** – Зависимость прочности пористой керамики при разных соотношениях массы РШ, обожженной при температуре 900°С

**Таблица 2** – Элементный состав образцов УКМ

Элементы At%	УКМ-1	УКМ-2	УКМ-3	УКМ-4	УКМ-5	УКМ-6
C	11,59	60,46	7,53	9,47	11,20	9,78
O	49,18	0,17	50,66	57,05	54,72	51,77
Co	0,06	0,74	0,60	0,21	2,17	0,17
Na	0,59	1,12	1,38	0,80	1,02	0,25
Mg	15,34	11,54	14,45	10,11	10,01	0,88
Al	20,65	22,83	21,83	20,20	19,25	12,43
Si	1,13	1,15	1,56	0,95	0,07	21,95
K	0,28	0,39	0,63	0,26	0,90	1,51
Ca	0,31	0,29	0,43	0,18	0,22	0,16
Ti	0,88	1,09	0,94	0,76	0,09	0,31



**Рисунок 4** – Адсорбционная способность образцов УКС по метиленовому голубому



**Рисунок 5** – Кинетическая зависимость снижения концентрации ионов тяжелых металлов

**Таблица 3** – Физико-химические характеристики углерод-керамических сорбентов

Образцы	Максимальная нагрузка, кН		Максимальная нагрузка, МПа	
	До обжига	После обжига	До обжига	После обжига
УКС (РШ, ТГ, Стекло)	5,14	2,00	0,03	0,01
УКС (РШ, ТГ)	4,06	1,11	0,02	0,01
УКС (КРШ, ТГ, Стекло)	6,41	15,89	0,03	0,08
УКС (КРШ, ТГ)	4,12	0,02	11,15	0,06

Далее исследовали сорбционную способность образца УКС-4 по отношению к ионам тяжелых металлов Cd (II), Pb (II) и Cu (II). В результате исследования было выявлено, что образец УКС-4 сорбирует ионы Cd<sup>2+</sup> на 3%, ионы Pb<sup>2+</sup> на 98,07% и ионы Cu<sup>2+</sup> на 97,8% из водных растворов после 30 мин эксперимента (Рисунок 5).

#### 4. Заключение

В работе были получены углерод-керамические сорбенты из карбонизированной рисовой шелухи и глины Тонкерисского месторождения при температуре 900-1200 °С. Анализы сорбционной способности образцов УКС в отношении красителя метиленового голубого показали относительно большую сорбционную способность образца УКС-4 (полученного из 30% РШ и ТГ) – 312 мг/г.

В результате проведенных экспериментов выявлены оптимальные условия получения высокоэффективного сорбента для очистки водных сред от ионов Pb<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> на основе глины Тонкерисского месторождения и РШ.

#### Благодарности

Авторы выражают свою признательность профессорам университета Сардара Пателя (Индия) Л. Маноча и С. Маноча за консультации по получению углерод-керамических сорбентов. Работа выполнена в рамках проекта «Нано- и Макропористые угли и керамики для разделения и очистки» при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан.

#### Список литературы

- 1 Под ред. З.А. Мансурова Углеродные наноструктурированные материалы на основе растительного сырья: монография. – Алматы: Қазақ университеті, 2010. – С.301.
- 2 Сейтжанова М.А., Керимкулова М.Р., Азат С., Керимкулова А.Р., Мансуров З.А. Разработка метода получения углерод-керамических сорбентов на основе карбонизированной рисовой шелухи и глины // VIII Международный симпозиум Физика и химия углеродных материалов/наноинженерия. – Алматы, Казахстан, 2014. – С.258-261.
- 3 Тертышный О.А., Тертышная Е.В., Гура Д.В. Получение сорбентов карбонизацией рисовой шелухи для очистки воды от нефтепродуктов // Химия. Химтехнология. Труды Одесского политехнического университета. – 2013. – №3(42). – С.306-309.

- 4 Swarnalatha S., Ganesh Kumar A., Sekaran G. Electron rich porous carbon/silica matrix from rice husk and its characterization // *Journal of Porous Materials*. – 2008. – Vol.16. – P.239-245.
- 5 Hared I.A., Dirion J.L., Salvador S., Lacroix M., Rio S. Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: kinetics and porosity development studies // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2007. – Vol.79. – P.101-105.
- 6 Khuntia S. Natural red clay media for purification of drinking water in domestic and community water supply. – International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia, Bangalore, India. – 2013. – P.158.
- 7 Азат С., Мелдебекова Г.С., Сейтжанова М.А., Керимкулова М.Р., Керимкулова А.Р., Мансуров З.А. Исследование свойств углеродного сорбента на основе рисовой шелухи // *Вестник КазНУ. Серия биологическая*. – 2014. – №1/2(60). – С.3-7.
- 8 Kerimkulova A.R., Seytzhanova M.A., Kerimkulova M.R., Azat S., Mansurov Z.A. Carbon and carbon ceramic sorbents for separation. – Carbon 2014 World Conference on Carbon, Jeju. Korea. – 2014. – P.127.
- 9 Керимкулова М.Р., Сейтжанова М.А., Азат С., Керимкулова А.Р., Мансуров З.А. Разработка и изучение физико-химических характеристик сорбентов на основе углерода, глины и соединений серебра. – VIII Международный симпозиум. Физика и химия углеродных материалов/наноинженерия. – Алматы, Казахстан, 2014. – С.199-204.

### References

- 1 Mansurov ZA (ed.) (2010) Carbon Nanostructured Materials based on Plant Raw [Uglerodnye nanostrukturirovannye materialy na osnove rastitel'nogo syr'ya]. Materials Kazakh University, Almaty, Kazakhstan. P.301. (In Russian). ISBN 9965-29-572-7
- 2 Seytzhanova MA, Kerimkulova MR, Azat S, Kerimkulova AR, Mansurov ZA (2014) Development of a method of producing carbon-ceramic sorbents based on carbonized rice husk and clay [Razrabotka metoda polucheniya uglerodkeramicheskikh sorbentov na osnove karbonizovannoy risovoy shelukhi i gliny]. Proceedings of VIII International Symposium "Physics and Chemistry of Carbon Materials/Nanoengineering", Almaty, Kazakhstan. P.258-261. (In Russian)
- 3 Tertyshniy OA, Tertyshna EV, Gura DV (2013) Chemistry. Chemical technology. Proceedings of the Odessa Polytechnic University [Khimiya. Khimtehnologiya. Trudy Odesskogo politekhnicheskogo universiteta] 3:306-309. (In Russian)
- 4 Swarnalatha S, Ganesh Kumar A, Sekaran G (2008) *J Porous Mat* 16:239-245. <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-008-9192-0>
- 5 Hared IA, Dirion JL, Salvador S, Lacroix M, Rio S (2007) *J Anal Appl Pyrol* 79:101-105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.016>
- 6 Khuntia S (2013) Natural red clay media for purification of drinking water in domestic and community water supply. Proceedings of International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia, Bangalore, India. P.158.
- 7 Azat S, Meldevekova GS, Seytzhanova MA, Kerimkulova MR, Kerimkulova AR, Mansurov ZA (2014) *Bulletin of Kazakh National University. Biology series* 1/2(60):3-7. (In Russian)
- 8 Kerimkulova AR, Seytzhanova MA, Kerimkulova MR, Azat S, Mansurov ZA (2014) Carbon and Carbon Ceramic Sorbents for Separation. Proceedings of "Carbon 2014" World Conference on Carbon, Jeju, Korea. P.127.
- 9 Kerimkulova MR, Seytzhanova MA, Azat S, Kerimkulova AR, Mansurov ZA (2014) The development and study of physicochemical characteristics of carbon-based adsorbents, clay and silver compounds [Razrabotka i izucheniye fiziko-khimicheskikh kharakteristik sorbentov na osnove ugleroda, gliny i soyedineniy serebra]. Proceeding of VIII International Symposium "Physics and Chemistry of Carbon Materials/Nanoengineering", Almaty, Kazakhstan. P.199-204. (In Russian)