

На правах рукописи



Нгуен Мань Хиеу

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

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Коробочкин Валерий Васильевич

Официальные оппоненты: **Рухов Артем Викторович,**
доктор технических наук, доцент ФГБОУ ВО
«Тамбовский государственный технический
университет», г. Тамбов, заведующий
кафедрой «Химия и химические технологии».

Соловьев Евгений Алексеевич,
кандидат технических наук, ФГАОУ ВО
«Сибирский Федеральный Университет»,
г. Красноярск, доцент кафедры
технологических машин и оборудования
нефтегазового комплекса.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
научное учреждение «Федеральный
исследовательский центр угля и углехимии
Сибирского отделения Российской академии
наук», г. Кемерово.

Защита состоится «29» мая 2018 г. в 14 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.269.08 на базе ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050,
г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический
университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.269.08**



Ивашкина Е.Н.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Перед интенсивно развивающейся Социалистической Республикой Вьетнам в настоящее время стоят две острые проблемы: утилизация большого количества рисовой шелухи (РШ) и очистка воды и воздуха от загрязняющих веществ. Первая связана с высокими темпами производства риса (45 млн тонн в 2016 году) и образования при его переработке ~ 20 % мас. рисовой шелухи. Вторая проблема заключается в отставании исследований и объемах 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 применение 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 активированных углеродных материалов 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. Исследования процессов термической переработки рисовой шелухи при получении активированного углеродного материала и аппаратного обеспечения являются актуальными.

Степень разработанности темы

Исследования по переработке рисовой шелухи в активированный углеродный материал ведутся 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 Казахстана (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 при проведении 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 700–950 °С и времени активации 1, 2 и 3 часа углеродного материала, полученного после выделения диоксида кремния из продукта (карбонизата) пиролиза рисовой шелухи при 600 °С, 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 ($S_{уд}$) углеродного материала, активированного Na_2CO_3 , на 20 % меньше $S_{уд}$ 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 °С (которая соответствовала интервалу давлений от 0,1 до 0,3 МПа), концентрации NaOH от 3 до 6 М и соотношении NaOH /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 700–950 °С имеют экстремальные значения: $S_{уд} = 834 \text{ м}^2/\text{г}$ (800 °С при времени активации 2 часа) и $S_{уд} = 962 \text{ м}^2/\text{г}$ (850 °С при времени активации 1 час) при активации Na_2CO_3 ; $S_{уд} = 1129$ и $1329 \text{ м}^2/\text{г}$ (900 °С 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–жидкий 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 700–950 °С, от содержания активатора в интервале 3–18 % мас. достигают максимальных значений 990 $\text{м}^2/\text{г}$ при активации с добавлением 13 % мас. Na_2CO_3 (температура 850 °С, время активации 1 час) и 1329 $\text{м}^2/\text{г}$ при активации с добавлением 10 % мас. K_2CO_3 (температура 900 °С, время активации 2 часа) за счет создания оптимальных условий для формирования пористой структуры, поскольку при меньших добавках содержание СО 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 СО с углеродной матрицей, снижающее 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 функциональными группами остаточных органических соединений и углеродом матрицы 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, полученных 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 3 до 6 М 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 структуры 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 давлений разложения карбонатов натрия и калия в интервале температур 700–950 °С (давление разложения карбоната натрия имеет большее значение) и диаметров атомов натрия и калия, которые интеркалируют в межплоскостное пространство углеродной матрицы при активации. Площадь удельной поверхности углеродного материала, активированного карбонатом калия, больше, чем активированного карбонатом натрия.

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 (температуры, состава и количества 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 им. 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 работ, в том числе 5 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, и 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 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.

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

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор современных способов термической переработки рисовой шелухи для получения активированного

углеродного материала и диоксида кремния. Рассмотрены основные области применения углеродсодержащих и кремнийсодержащих материалов с развитой пористой структурой. Большая часть работ посвящена процессам активации (парогазовой и химической) углеродных материалов, полученных из РШ с использованием различных реагентов в твердом и жидком состоянии.

В литературных источниках практически отсутствует подробное описание процесса химической активации твердыми реагентами, в том числе карбонатами щелочных металлов. На основе проведенного анализа литературных данных обоснованы цель и задачи работы.

Во второй главе представлены характеристики объектов исследований и реагентов – карбонатов калия и натрия, используемых в качестве активаторов при получении активированного углеродного материала. Исследование процессов карбонизации РШ и активации (парогазовой и химической) углеродного материала, образующегося после выделения SiO_2 из карбонизата РШ, полученного при 600°C , проводили на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 1.

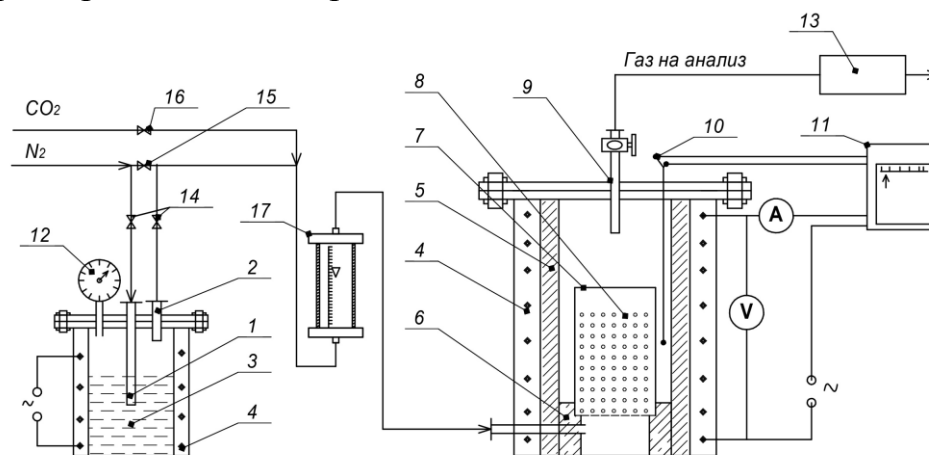


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки для карбонизации рисовой шелухи и активации карбонизата:

- 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

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

Лабораторная установка позволяет проводить экспериментальные исследования процессов карбонизации РШ и активации углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата, при изменении таких параметров, как температура, природа активаторов, массовое количество твердых (карбонатов калия и натрия) и расход газовых (водяного пара и диоксида углерода) активаторов, время активации. При карбонизации рисовой шелухи происходит термодеструкция органических функциональных групп целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина (альдегидные, кетонные, несопряженные карбонильные и карбоксильные, полисахаридные), с образованием твердого продукта (карбонизата) и газообразных продуктов (CO , CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4).

В главе также описаны методы физического и химического выделения диоксида кремния из карбонизата, основы методов парогазовой и химической активации углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата, и методы исследования характеристик полученных материалов.

Третья глава посвящена исследованию процессов термоокислительной (ТОД) и термической (ТД) деструкции РШ при карбонизации. Результаты ДТА в среде воздуха (ТОД) и в среде аргона (ТД), моделирующей процесс пиролиза, приведены на рис. 2.

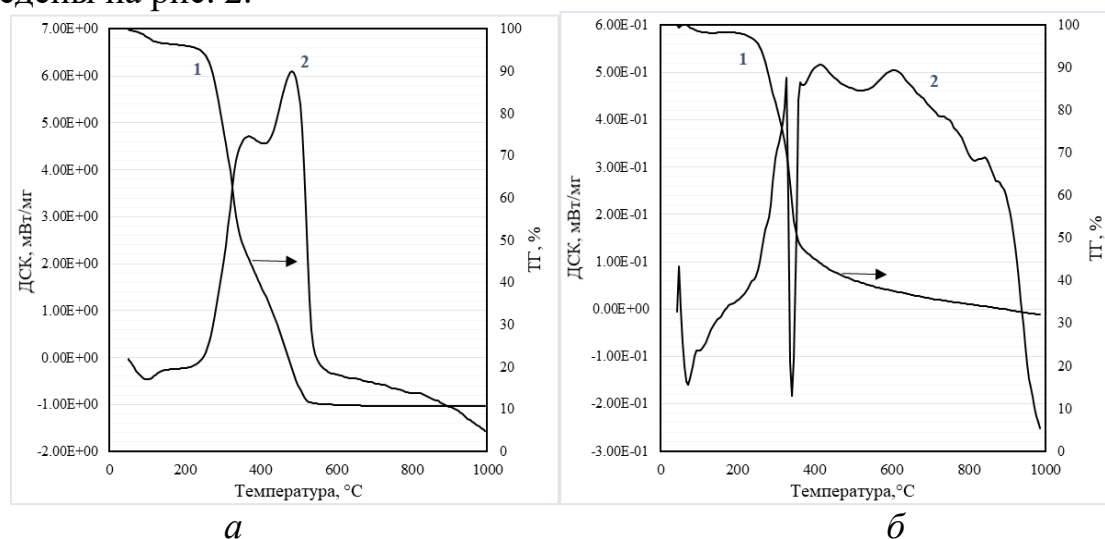


Рисунок 2 – Термограммы рисовой шелухи в воздухе (а) и аргоне (б):
1 – ТГ-зависимость; 2 – ДСК-зависимость

Два интенсивных экзотермических эффекта с максимумами при 370 и 485 С на ДСК-зависимости (рис. 2, а) соответствуют термоокислительному разложению целлюлозы и лигнина. Лигнин разлагается при более высокой температуре за счет своего «более ароматического строения». Выход твердого остатка (карбонизата) при ТОД незначителен, и получать углеродные материалы сжиганием 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 % (рис. 2, б), что дает основание полагать: этот метод экономически целесообразен для получения АУ.

Проведенный совмещенный с ДТА-ТГ спектрометрический анализ (Sta) позволил определить основные газовые компоненты, удаляющиеся при термообработке РШ. На рис. 3 представлены масс-спектры основных газовых компонентов, выделяющихся при прогреве рисовой шелухи (значения m/z 2, 16, 18, 28 и 44 соответствуют следующим газам: водород, метан, водяной пар, моноксид углерода и диоксид углерода).

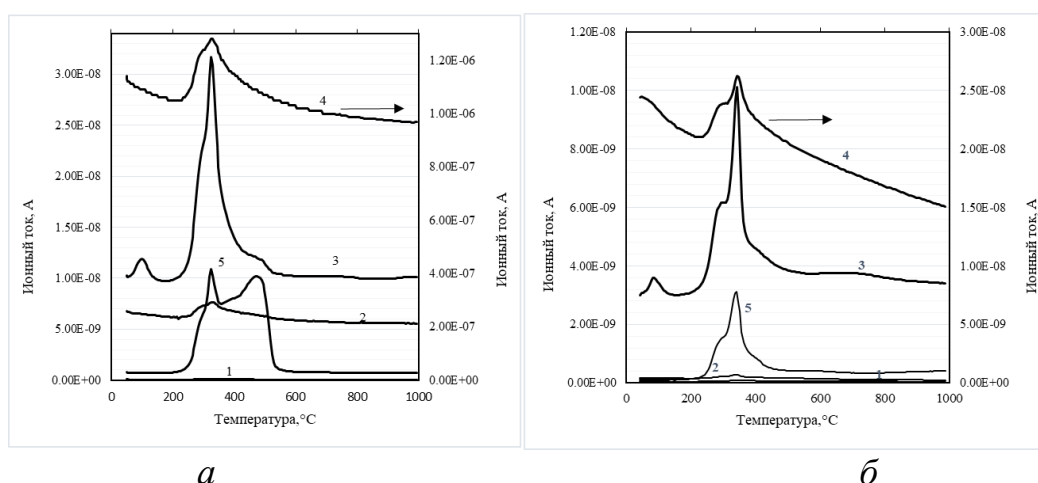


Рисунок 3 – Масс-спектры газообразных продуктов, полученных при термической обработке рисовой шелухи в воздухе (а) и аргоне (б):

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)

При прогреве в аргоне в составе газов пиролиза существенно уменьшается содержание CO , по сравнению со сжиганием на воздухе, а также, в меньшей степени, содержание CO_2 и водяного пара (рис. 3 а, б). Интенсивный эндотермический эффект с минимумом при 342 °С на ДСК-зависимости характеризует резкое выделение паров воды, CO и CO_2 при термодеструкции преимущественно целлюлозы в относительно узком температурном интервале (300–380 °С). Слабо выраженный эндоэффект при 520 °С можно отнести к протеканию эндотермических процессов, связанных с выделением CO 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.

Из приведенных микрофотографий видно, что структура РШ представляет собой в основном чешуйчатые частицы (рис. 4, а); после пиролиза при температуре 600 °С частицы агломерируют в агрегаты, состоящие из слоистых образований с развитой внутренней системой пор (рис. 4, б).

Полученный карбонизат, как и исходная рисовая шелуха, содержит оксидообразующие металлы – компоненты золы, значительное содержание которой составляет кремний. Существенное увеличение содержания кремния от 7,00 % мас. в РШ до 25,00 % мас. в карбонизате обусловлено удалением газов пиролиза, образующихся при разложении органической части исходного сырья.

Это хорошо иллюстрирует спектры на рис. 4 а, б, содержащие пики, соответствующие элементу кремнию в исходной рисовой шелухе и карбонизате.

На микрофотографии (рис. 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. Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что углерод в карбонизате, полученном при прогреве рисовой шелухи при 600 °С, присутствует в рентгеноаморфном состоянии.

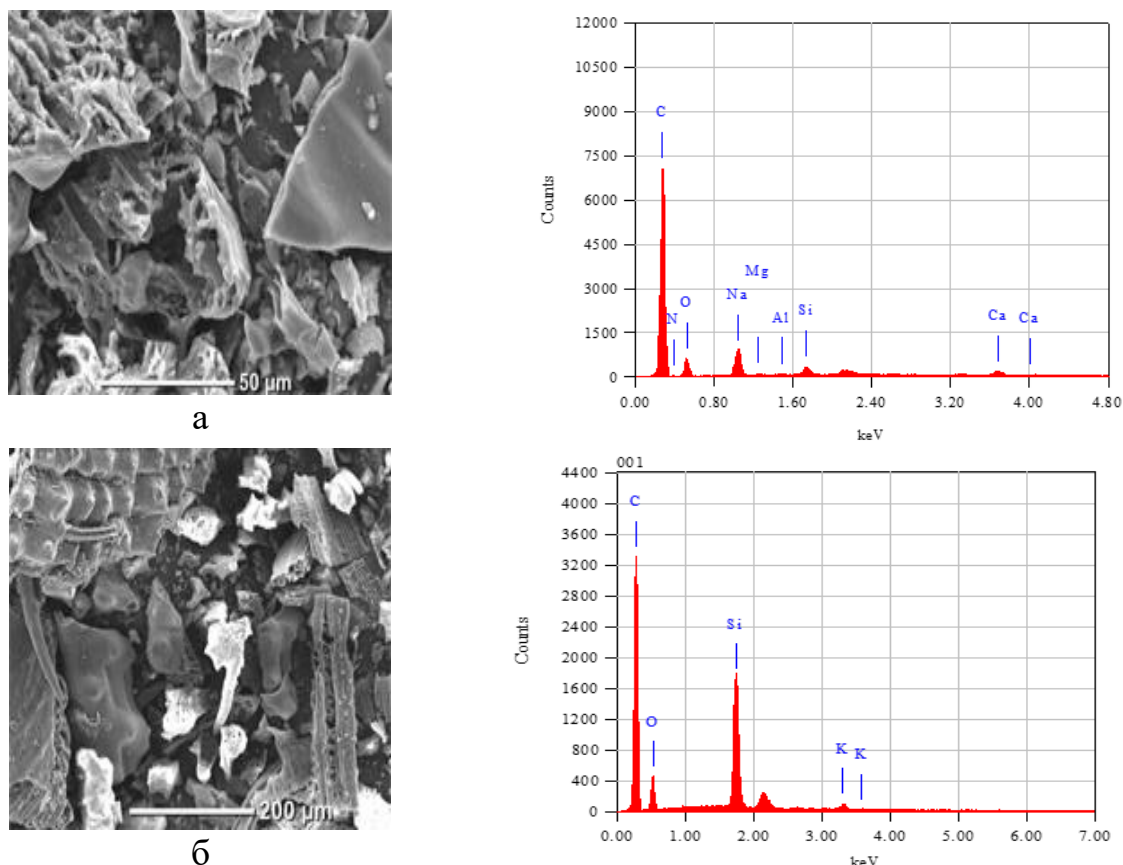


Рисунок 4 – Микрофотографии и спектры рентгеноспектрального микроанализа элементов исходной рисовой шелухи (а) и карбонизата (б)

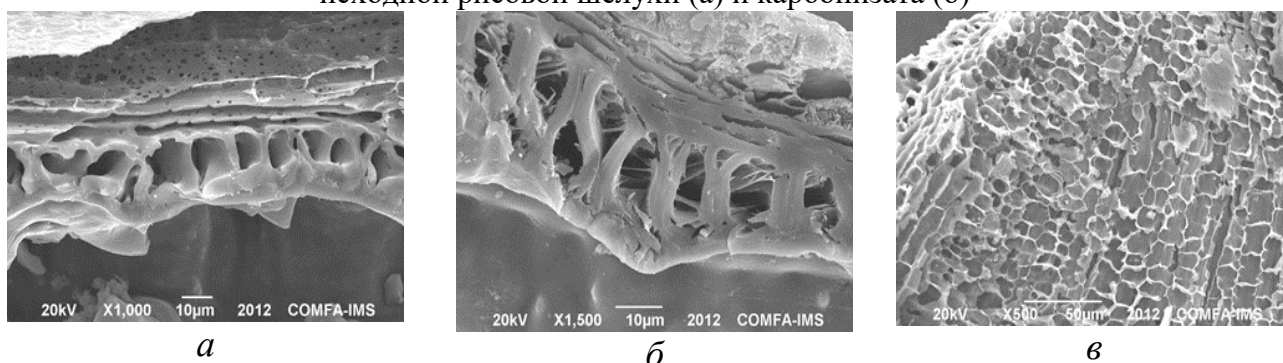
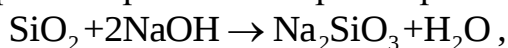
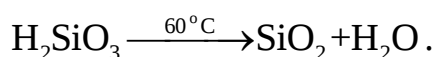
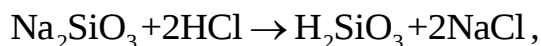


Рисунок 5 – Микрофотографии поперечного среза карбонизата, полученного при 600 (а) и 850 °С (б), и поверхности внешнего слоя материала (в)

Для выделения диоксида кремния из карбонизата в диссертационной работе использован химический метод, основанный на реакции между диоксидом кремния и гидроксидом натрия с образованием раствора силиката натрия:



из которого раствором соляной кислоты осаждают гель диоксида кремния:



Степень выделения SiO_2 из карбонизата определялась в зависимости от концентрации NaOH , соотношения NaOH /карбонизат, температуры и давления. Для сокращения числа опытов был составлен полный факторный эксперимент 2^3 , 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 интервалу давлений 0,1–0,3 МПа.

В результате получено уравнение регрессии, адекватно описывающее эксперимент:

$$y = 46,10 + 22,22X_1 + 6,67X_2 + 10X_3 + 9,44X_2X_3 + 3,33X_1X_2X_3,$$

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

Самое значительное влияние на степень выделения диоксида кремния оказывает температура автоклавного выщелачивания SiO_2 из карбонизата, поскольку приводит к росту скорости процесса выщелачивания и уменьшению вязкости реакционной смеси.

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.

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

Таблица 1 – Элементный состав продукта карбонизации рисовой шелухи и углеродного материала после выделения диоксида кремния

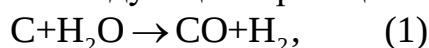
Образец	Содержание элемента, % мас.									C / H
	C	H	O	N	K	Si	Ca	Mg	Al	
Продукт карбонизации	44,10	1,36	26,17	0,73	1,68	25,00	0,49	0,38	0,09	32,40
Углеродный материал после выделения SiO_2	71,45	2,51	21,16	0,82	1,74	1,23	0,56	0,41	0,12	28,47

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

В четвертой главе рассмотрены закономерности процессов парогазовой и химической активации углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата.

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 %. Данный процесс описывается следующими реакциями:



В процессе активации в углеродной матрице образуются вакансии, которые формируют в углеродном материале пористую структуру, изменяя размеры пор (преимущественно образуется большое количество микропор) и увеличивая свободный объем. В конечном итоге, это приводит к увеличению площади удельной поверхности материала. Результаты экспериментов по активации углеродного материала, полученного после выделения SiO_2 из карбонизата, с использованием диоксида углерода и водяного пара представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты парогазовой активации углеродного материала

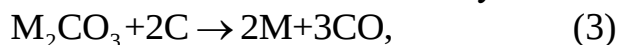
Температура активации, °С	Расход водяного пара, дм ³ /мин	Выход АУ, %	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Температура активации, °С	Расход CO_2 , дм ³ /мин	Выход АУ, %	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
Время активации – 1 час							
700	0,08	50	1113	700	0,1	73	891
850	0,08	50	1345	850	0,1	73	1054
700	0,16	60	1089	700	0,5	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

Увеличение температуры процессов активации, с использованием как водяного пара, так и диоксида углерода от 700 до 850 °С, однозначно приводит к увеличению пористости материала. Вместе с тем увеличение расхода пара (газа) и времени активации не дает существенного преимущества, так как $S_{\text{уд}}$ полученного углеродного материала возрастает незначительно с увеличением расхода диоксида углерода и снижается с увеличением расхода водяного пара.

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, проявляется 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 зависит от количества, подвижности и химической активности молекул и ионов активирующего агента. Роль активирующего агента в этом методе получения активированных углеродных материалов определяющая и заключается в образовании однородной микропористой структуры, размеры пор которой можно регулировать количеством введенного неорганического активатора. При химической активации, так же как при

парогазовой, активаторы взаимодействуют с функциональными группами остаточных органических соединений и с углеродом, однако выход углеродного материала, активированного карбонатами калия и натрия, достигает 90,5 %. Взаимодействие карбонатов калия и натрия с углеродом в процессе химической активации описывается следующими реакциями:



где $M = Na, K$.

Эти реакции протекают при различных температурах в интервале 400–950 °С, при этом щелочные металлы также действуют как катализаторы в процессе газификации углерода.

При химической активации варьировались массовые количества твердых карбонатов калия и натрия в смеси (3, 6, 10, 13, 18 %), температура активации (700, 800, 850, 900 и 950 °С) и время выдержки в среде азота (1, 2 и 3 часа). Основные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Результаты активации углеродного материала карбонатами калия и натрия

Образец	Результаты активации			Образец	Результаты активации		
	Содержание углерода, % мас.	Выход АУ, % мас.	$S_{уд}$, м ² /г		Содержание углерода, % мас.	Выход АУ, % мас.	$S_{уд}$, 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 табл. 3 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.

С ростом температуры активации в интервале 700–950 °С и времени выдержки 2 часа содержание углерода в образцах изменяется незначительно и при добавке 10 % мас. карбонатов калия и натрия варьирует в интервалах 84,4–89,6 % и 83,5–90,5 %, соответственно. Выход продукта в целом снижается за счет удаления части углерода.

Результаты исследования влияния температуры на значения $S_{уд}$ представлены на рис. 6. Зависимости $S_{уд}$ от температуры при активации материала карбонатами калия и натрия имеют экстремальные значения: для добавки Na_2CO_3 максимумы приходятся на температуры 800 °С ($S_{уд} = 834 \text{ м}^2/\text{г}$) при времени активации 2 часа (рис. 6, 1) и 850 °С ($S_{уд} = 962 \text{ м}^2/\text{г}$) при времени активации 1 час (рис. 6, 3).

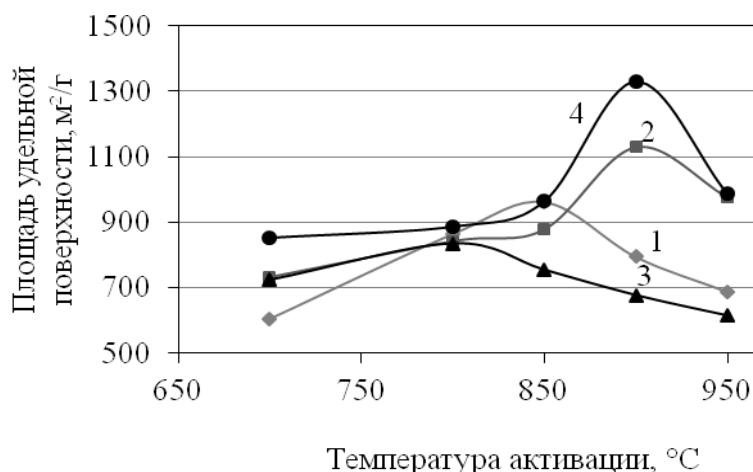


Рисунок 6 – Зависимости площади удельной поверхности активированного углеродного материала от температуры активации карбонатами натрия (1, 3) и калия (2, 4) в течение 1 (1, 2) и 2 (3, 4) часов

В случае применения добавки K_2CO_3 максимумы площади удельной поверхности приходятся на температуру 900 °С ($S_{уд} = 1129$ и $1329 \text{ м}^2/\text{г}$, рис. 6, 2, 4), 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 °С значения $S_{уд}$ заметно уменьшаются: для материала, активированного карбонатом натрия, — до 615 и 687 $\text{м}^2/\text{г}$, для активированного карбонатом калия — до 976 и 987 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно времени выдержки.

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 4 и 5. Значение площади удельной поверхности составляет 687 и 615 $\text{м}^2/\text{г}$ для образцов Na10.950.1 и Na10.950.2 соответственно.

Зависимость площади удельной поверхности активированного углеродного материала от массового количества добавленных карбонатов имеет экстремальный вид, и ее максимальное значение при температурах

850 °С (время активации 1 час) и 900 °С (время активации 2 часов) наблюдается при добавке 13 % мас. Na_2CO_3 и составляет 990 и 754 м²/г соответственно.

В табл. 4 приведены основные параметры пористой структуры продуктов переработки рисовой шелухи.

Из табл. 4 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 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 – Характеристики пористой структуры продуктов переработки рисовой шелухи

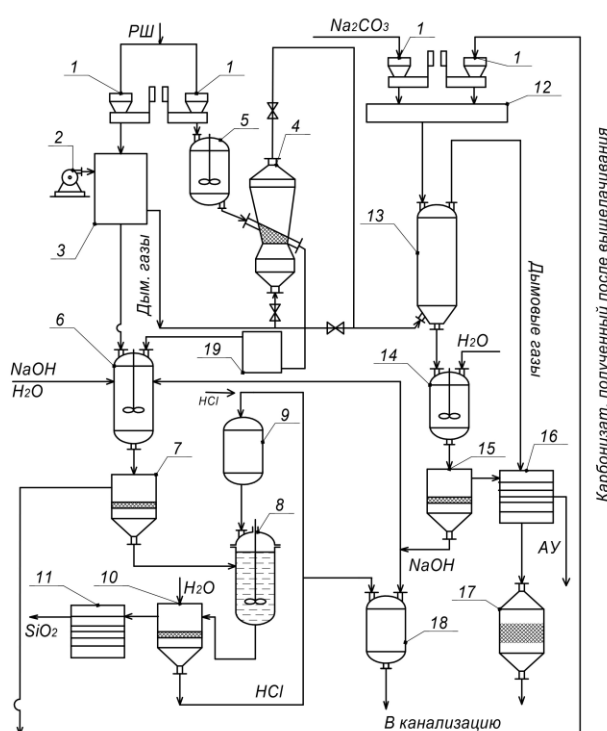
Материал	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$S_{\text{м}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{\text{м}}$, см ³ /г	d , нм
Карбонизат после обработки при 600 °С	51,5	10,9	0,062	0,007	4,8
Углеродный материал после выделения SiO_2	204,4	97,8	0,225	0,057	4,4
Активированный углеродный материал (образец К10.900.2)	1329,0	793,0	0,811	0,582	3,8

В активированном углеродном материале поверхность представлена порами с размерами менее 20 нм, при этом преобладающим средним размером является 3,8 нм, что обусловлено существенным увеличением $S_{\text{уд}}$ микропор (до 793 м²/г) и объема микропор (до 0,582 см³/г) при снижении объема мезо- и макропор.

Полученный активированный углеродный материал был исследован для очистки воды озера Тянь (Ханой, Вьетнам) от органических примесей. Результаты показали, что степень очистки воды достигла 90,0 %, а значение окисляемости снизилось с 13,1 до 1,0 мг/л, что соответствует нормам для питьевой воды (СанПиН 2.1.4.559-96).

В пятой главе представлены методика расчета аппарата карбонизации РШ и аппаратурно-технологическая схема (рис. 7) производства углеродного материала из рисовой шелухи Вьетнама, активированного твердыми карбонатами калия и натрия.

В схему встроена печь кипящего слоя 4 для карбонизации РШ, обогреваемая дымовыми газами, образующимися в печи 3 при сжигании части РШ. В результате выщелачивания полученного карбонизата в автоклаве 6 при температуре 130–133 °С образуется смесь, состоящая из углеродного материала и раствора Na_2SiO_3 , разделяемая на фильтре 7. В осадителе 8 при взаимодействии раствора Na_2SiO_3 с соляной кислотой из емкости 9 образуется осадок, который промывается водой на фильтре 10 и прокаливается в печи 11 для получения диоксида кремния. Отделенный на фильтре 7 углеродный материал активируется карбонатами калия и натрия в печи активации 13 шахтного типа. Процесс активации осуществляется в среде азота в течение 1, 2 и 3 часов, при температурах 700, 800, 850, 900 и 950 °С, содержании активаторов 3, 6, 10, 13, 18 %. Полученный углеродный материал отмывают от щелочного компонента в промывателе 14 при перемешивании, затем сушат в аппарате 16 дымовыми газами или воздухом при температуре 110–120 °С.



- 1 – платформенные весы;
- 2 – воздуходувка;
- 3 – печь для сжигания рисовой шелухи;
- 4 – печь кипящего слоя;
- 5 – промыватель рисовой шелухи;
- 6 – автоклав;
- 7 – 10, 15 – фильтры;
- 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

Рисунок 7 – Аппаратурно-технологическая схема производства активированного углеродного материала из рисовой шелухи Вьетнама

Представленная аппаратурно-технологическая схема позволяет проводить процессы активации углеродного материала с добавками карбонатов, как калия, так и натрия. Выход активированного углеродного материала составляет до 0,18 кг/кг рисовой шелухи.

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

Основные выводы

1. При карбонизации рисовой шелухи при температурах до 520°C 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 , CO_2 и H_2O , а термическая обработка в аргоне сопровождается преимущественно деструкцией лигнина и целлюлозы.

2. Пиролиз рисовой шелухи при 600°C 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, преобладают CO_2 , CO , H_2O , 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 пара (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 CO₂, 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 CO₂ и его последующего взаимодействия 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 часа) при 10 % мас. и 964 м²/г

(850 °С, 1 час) при 18 % мас. Большие значения $S_{уд}$ углеродного материала, активированного K_2CO_3 , обусловлены различием в формировании структуры твердого материала: поровое пространство с добавкой K_2CO_3 формируется по принципу вычитания с большим содержанием микропор, чем агрегируемая структура сложения, сформировавшаяся при добавке Na_2CO_3 и состоящая преимущественно из мезопор.

7. Увеличение температуры активации от 700 до 900 °С для материала с добавкой 10 % мас. K_2CO_3 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 % Na_2CO_3 , 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 Na_2CO_3 (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 течение 2 часов.

8. Предложена аппаратно-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 материал 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.

Основные результаты опубликованы в работах Статьи в журналах, включенных перечень ВАК

1. **Хиеу, Н.М.** 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.
2. **Хиеу, Н.М.** 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. – Р. 6 – 15.
3. **Хиеу, Н.М.** Исследование процесса химической активации продуктов термической обработки рисовой шелухи Вьетнама / Н.М. Хиеу, Н.В. Ту, Н.В. Усольцева // Современные наукоемкие технологии. – 2017. – № 2. – С. 23 – 27.
4. **Hieu, N.M.** 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. – № 1.
5. **Hieu, N.M.** A study of silica separation in the production of activated carbon from rice husk in Vietnam / N.M. Hieu, V.V. Korobochkin, N.V. Tu // Procedia Chemistry. – 2015. – № 15. – Р. 308 – 312.

Другие публикации

1. **Хиеу, Н.М.** Анализ процесса сжигания сырья в производстве активированного угля / Д.Н. Тхонг, Н.М. Хиеу, В.В. Коробочкин // Нанотехнологии. – 2014. – № 11. – Р. 36 – 38.
2. **Хиеу, Н.М.** Характеристика термического разложения органических веществ в производстве активированного угля из рисовой шелухи / В.В. Коробочкин, Н.М. Хиеу, Д.Н. Тхонг // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов XI Международной конференции студентов и молодых ученых, г. Томск, 22–25 апреля 2014 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – С. 434 – 436.
3. **Хиеу, Н.М.** Исследование процесса термического разложения органических веществ в производстве активированного угля из рисовой шелухи во Вьетнаме / В.В. Коробочкин, Н.М. Хиеу // Материалы научных трудов XVIII Международного научного симпозиума им. академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» Россия, г. Томск, 7–11 апреля 2014 г. – Т. 2. – С. 271 – 273.
4. **Хиеу, Н.М.** Способ получения активированного угля с использованием активаторов Na_2CO_3 и K_2CO_3 и его характеристики / В.В. Коробочкин, Н.В. Ту, Н.М. Хиеу, Д. Н. Тхонг, Н.В. Тхань, Ч.В. Чунг // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70-летию юбилею Победы советского народа над фашистской Германией, Томск, 6–10 апреля 2015 г.: в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – Т. 2. – С. 254 – 256.

5. **Хиеу, Н.М.** Перспективы применения пористых углеродных материалов для суперконденсаторов / М.С. Тощевикова, М.В. Попов, А.Г. Баннов, С.И. Юсин, В.В. Коробочкин, М.Х. Нгуен // Химические технологии функциональных материалов: Материалы 3 Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. Новосибирск, 27–29 апреля 2017 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. – С. 32 – 35.

6. **Хиеу, Н.М.** Исследование характеристик пористых углеродных материалов для суперконденсаторов / М.С. Тощевикова, М.В. Попов, А.Г. Баннов, С.И. Юсин, В.В. Коробочкин, М.Х. Нгуен // Байкальская школа-конференция по химии – 2017: Материалы научных трудов Всероссийской школы-конференции с международным участием, 15–19 мая 2017 г. / ФГБОУ ВО «ИГУ». – Иркутск: Изд-во «Оттиск». – С. 255 – 256.

7. **Хиеу, Н.М.** Технология активации продуктов сжигания рисовой шелухи Вьетнама / Н.М. Хиеу, В.В. Коробочкин, Н.В. Ту // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва, посвященной 120-летию Томского политехнического университета, 17–20 мая 2016 г., г. Томск. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С. 142 – 143.

8. **Хиеу, Н.М.** Утилизация рисовой шелухи Вьетнама с получением активированного угля / Н.М. Хиеу, В.В. Коробочкин, Н.В. Ту // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120 летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 4–8 апреля 2016 г.: в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т. 2. – С. 635 – 637.

9. **Хиеу, Н.М.** Разработана новая технология утилизации отходов рисового производства / Д.Н. Тхонг, В.В. Тихонов, М.А. Балмашнов, Н.М. Хиеу // Научное сообщество студентов XXI столетия. Технические Науки: Труды XVI Студенческая международная научно-практическая конференция. – Новосибирск: Изд. «СибАК», 2014. – № 1. – С. 81 – 87.