

## ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ПОВЕРХНІ

УДК 544.723.21

С.І. Трофименко, Н.В. Сич, М.М. Циба, О.І. Піддубна, О.М. Пузій

### Вуглецеві адсорбенти з кукурудзяних качанів, що одержані мікрохвильовим активуванням фосфорною кислотою

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАНУ,  
вул. Генерала Наумова, 13, м. Київ, 03164, Україна*

За допомогою мікрохвильового опромінювання хімічна активація кукурудзяних качанів, з використанням фосфорної кислоти, приводить до ступінчастого розвитку поруватої структури з порогом потужності близько 30 Вт·хв./г·мл). Максимальна площа поверхні за методом БЕТ (1140-1250 м<sup>2</sup>/г) досягається протягом короткого проміжку часу (10 хв.) мікрохвильової обробки з енергією навантаження 47 Вт·хв./г·мл).

**Ключові слова:** активоване вугілля, кукурудзяні качани, мікрохвильове активування, коефіцієнт просочення.

S.I. Trofymenko, N.V. Sych, M.M. Tsyba, O.I. Pidubna, O.M. Puziy

### Carbon Adsorbents from Corncobs Obtained by Microwave Activation of Phosphoric Acid

*Institute for Sorption and Problem of Endoecology NASU,  
13, General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

Microwave-assisted chemical activation of corncob using phosphoric acid gives rise to stepwise development of porous structure with threshold at about 30 W·min/(g·mL). Maximum BET surface area (1140-1250 m<sup>2</sup>/g) is achieved for short time (10 min) of microwave treatment with energy load 47 W·min/(g·mL).

**Key words:** activated carbon, corn cobs, microwave activation, coefficient of impregnation.

*Стаття поступила до редакції 23.03.2016; прийнята до друку 15.09.2016.*

## Вступ

Останнім часом все більш зростає інтерес до виробництва дешевих та ефективних адсорбентів із поновлюваної сировини, головним чином, відходів сільського господарства [1-4]. Користь від переробки харчових та сільськогосподарських відходів цілком очевидна. По-перше, завдяки використанню такої сировини можна замінювати дорогі сировинні матеріали, наприклад, синтетичні смоли або вкопне вугілля, на дешеві та швидко відновлювальні.

Традиційний спосіб, що включає нагрів вуглецевої сировини, є одним із найбільш поширених для приготування активованого вугілля. При традиційному нагріванні енергія у формі тепла, що ге-

нерується тепловим джерелом, передається шляхом конвекції, теплопровідності та випромінювання.

Як альтернативне джерело енергії під час отримання активованого вугілля широке розповсюдження набуває спосіб мікрохвильового нагрівання [5-8]. У мікрохвильовому полі матеріали отримують енергію на молекулярному рівні через дипольну ротацію (обертальний рух молекул) та йонну провідність. Енергія при цьому розсіюється у вигляді тепла. Мікрохвильовий нагрів є внутрішнім і водночас об'ємним, що забезпечує переваги однорідного розподілу температури, швидкого підйому температури і, таким чином, збереження енергії.

**Метою даної роботи** є встановлення залежності характеристик поруватої структури та хімії поверхні отримуваних сорбційних матеріалів від

рівня потужності мікрохвильового випромінювання, коефіцієнта просочення та тривалості активації в мікрохвильовому полі.

## I. Експериментальна частина

Кукурудзяні качани подрібнювали і висіювали фракцію з розміром 1,0-3,0 мм. 5 г подрібненої сировини просочували 25 мл розчином фосфорної кислоти з концентрацією відрегульованою для отримання бажаного коефіцієнта просочення (0, 0,86 та 1,72). Мікрохвильову обробку проводили в побутовій мікрохвильовій печі Zelmer 29Z023 з максимальною потужністю 800 Вт, частотою випромінювання 2,45 ГГц. Потужність мікрохвильової енергії у камері печі регулювали часткою від максимальної потужності. Для оцінки кількості поглинутої зразком енергії вважали, що мікрохвильове випромінювання певної потужності протягом певного часу поглинається тільки водним розчином певного об'єму і розподіляється по всій масі зразка. Таким чином, мікрохвильове навантаження розраховували у Вт·хв./г(мл). Після мікрохвильової обробки залишок фосфорної кислоти ретельно вимивали гарячою водою в екстракторі Сокслета до нейтрального значення рН промивної води.

## II. Результати та обговорення

1. Активоване вугілля отримували шляхом мікрохвильового активування кукурудзяних качанів, просочених різними кількостями фосфорної кислоти. Вихід вугілля з кукурудзяних качанів під час мікрохвильової обробки без додавання фосфорної кислоти був вищий, ніж з фосфорною кислотою (рис. 1). При високих значеннях мікрохвильового навантаження (95-120 Вт·хв./г(мл)) вихід вугілля становив біля 50%, що є близьким до виходу при традиційній карбонізації.

При додаванні фосфорної кислоти вихід вугілля був менший, ніж без кислоти, і практично не за-

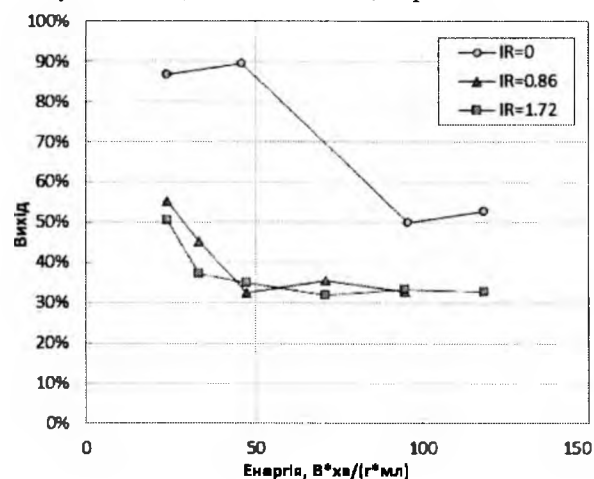


Рис. 1. Вихід вугілля, отриманого з кукурудзяних качанів у залежності від мікрохвильового навантаження та кількості фосфорної кислоти.

лежав від коефіцієнта просочення. При зростанні мікрохвильового навантаження з 20 до 45 Вт·хв./г(мл) вихід вугілля, активованого фосфорною кислотою, зменшився з 50-55% до 32-35% і залишався майже незмінним при більших значеннях мікрохвильового навантаження. Таке зменшення виходу свідчить про те, що основні хімічні перетворення відбуваються у обмеженому діапазоні мікрохвильового навантаження.

2. Порувату структуру вуглецевих адсорбентів з кукурудзяних качанів досліджували на основі ізотерм адсорбції азоту (рис. 2 та рис. 3). Ізотерми адсорбції азоту вуглецевими адсорбентами одержаними мікрохвильовим активуванням фосфорною кислотою можна віднести до змішаного типу (I+IV) класифікації ІЮПАК [9]. На початковій ділянці ізотерм при низьких відносних тисках відбувається різке зростання адсорбції азоту, що є

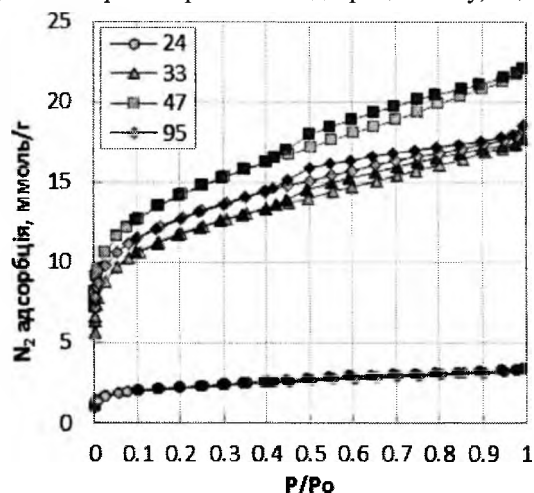


Рис. 2. Ізотерми адсорбції азоту за 77 К на вуглецевих адсорбентах, одержаних активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою з коефіцієнтом просочення 0,86 при різних значеннях мікрохвильового навантаження (вказані на рис.).

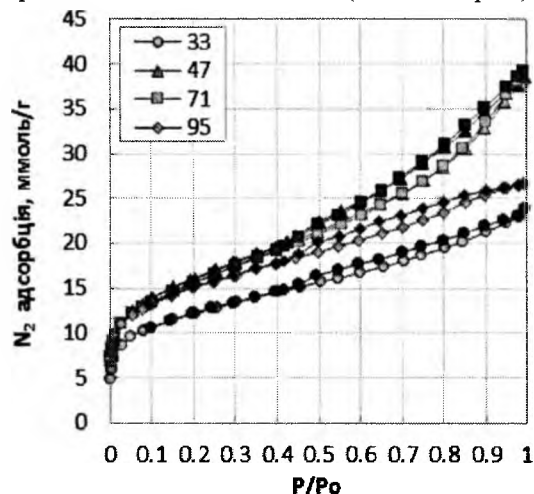


Рис. 3. Ізотерми адсорбції азоту за 77 К на вуглецевих адсорбентах, одержаних активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою з коефіцієнтом просочення 1,72 при різних значеннях мікрохвильового навантаження (вказані на рис.).

Таблиця 1

Параметри поруватої структури вуглецевих адсорбентів, одержаних активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою за допомогою мікрохвильового випромінювання

Коефіцієнт просочення	Енергія, Вт·хв./г·мл	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	V <sub>tot</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>мі</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>мс</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>мс</sub> , %	
0	24	1,8	0,010	0	0%	0,010	100%
0	46	1,4	0,003	0	0%	0,003	100%
0	96	3,4	0,016	0	0%	0,016	100%
0	118	5,2	0,015	0	0%	0,015	100%
0,86	24	176,7	0,12	0,05	39%	0,07	61%
0,86	33	952,6	0,61	0,26	42%	0,36	58%
0,86	47	1142	0,76	0,30	40%	0,46	60%
0,86	95	1030	0,64	0,28	43%	0,36	57%
1,72	33	961,6	0,83	0,22	26%	0,61	74%
1,72	47	1253	1,34	0,25	19%	1,09	81%
1,72	71	1221	1,36	0,24	18%	1,12	82%
1,72	95	1193	0,92	0,27	30%	0,65	70%
СС-Р400-1		2071	1,13	0,55	49%	0,58	51%

характерним для адсорбції у мікропорах. При середніх та високих відносних тисках спостерігається постійне зростання поглинання азоту, що свідчить про розвинену мезопорувату структуру.

Адсорбція азоту зростає при збільшенні мікрохвильового навантаження до 47 Вт·хв./г·мл та дещо зменшується при більших навантаженнях (рис. 2 та рис. 3). Це свідчить про існування оптимальної дози мікрохвильового навантаження для досягнення максимально розвинутої поруватої структури.

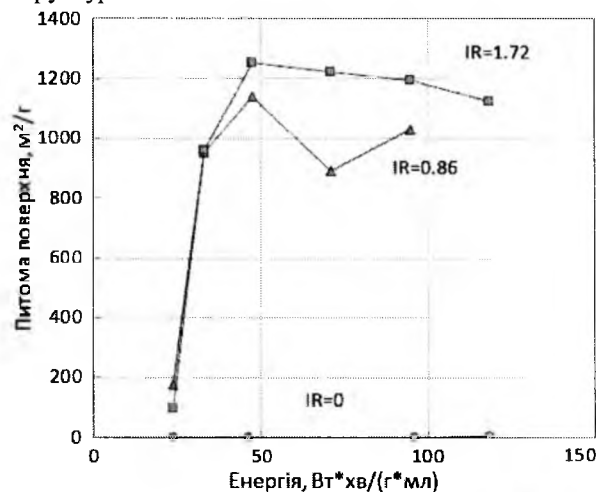


Рис. 4. Залежність питомої поверхні вуглецевих адсорбентів з кукурудзяних качанів від мікрохвильового випромінювання при різних коефіцієнтах просочення фосфорною кислотою.

Параметри поруватої структури вуглецевих адсорбентів, одержаних активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою за допомогою мікрохвильового опромінення, наведені у табл. 1. Використання мікрохвильової енергії без додавання фосфорної кислоти виявилось недостатнім для розвинення поруватої структури вугілля навіть при високому рівні мікрохвильового навантаження 120 Вт·хв./г·мл (табл. 1, рис. 4).

**3. Порувата структура вугілля, отриманого без додавання фосфорної кислоти, зовсім не є розвинутою – питома площа поверхні становить тільки 1-5 м<sup>2</sup>/г. При додаванні фосфорної кислоти до кукурудзяних качанів порувата структура вугілля розвивається поетапно зі зростанням мікрохвильового навантаження (рис. 4). Поріг мікрохвильового впливу на розвиток поруватості, вище якого спостерігається розвиток поруватості, становить близько 30 Вт·хв./г·мл для всіх експериментів з фосфорною кислотою. Максимальна питома поверхня досягається при 47 Вт·хв./г·мл з невеликим зниженням при більш високих значеннях мікрохвильового навантаження. При підвищенні коефіцієнта просочення з 0,86 до 1,72 збільшується площа питомої поверхні приблизно на 100-150 м<sup>2</sup>/г. Максимальна питома поверхня досягається протягом 10 хв. під час мікрохвильової обробки з потужністю 74% від максимальної. У той час як площа питомої поверхні активованого вугілля під час мікрохвильового опромінювання (1140-1250 м<sup>2</sup>/г), менше, ніж для вугілля одержаного**

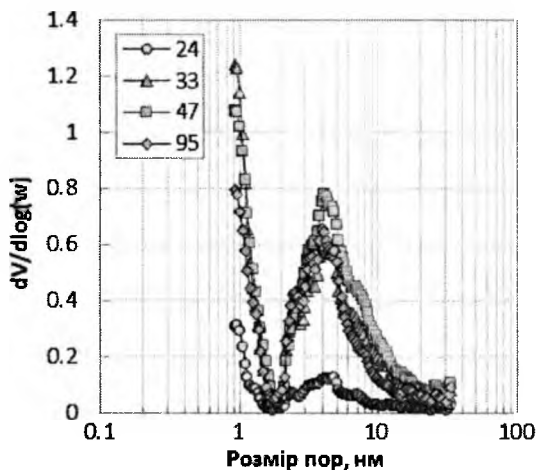


Рис. 5. Розподіл об'єму пор за розмірами у вуглецевих адсорбентах, одержаних активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою з коефіцієнтом просочення 0,86 при різних значеннях мікрохвильового навантаження (вказані на рис.).

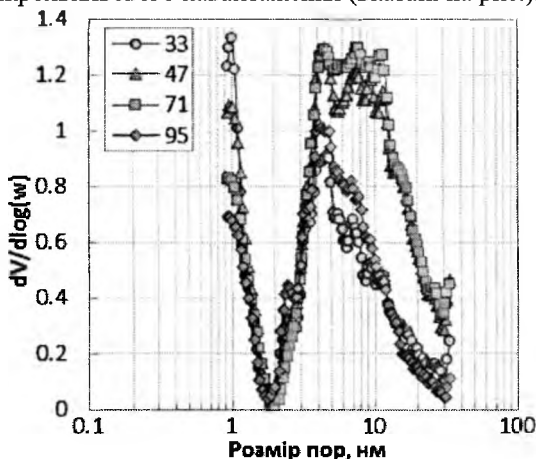


Рис. 6. Розподіл об'єму пор за розмірами у вуглецевих адсорбентах, одержаних активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою з коефіцієнтом просочення 1,72 при різних значеннях мікрохвильового навантаження (вказані на рис.).

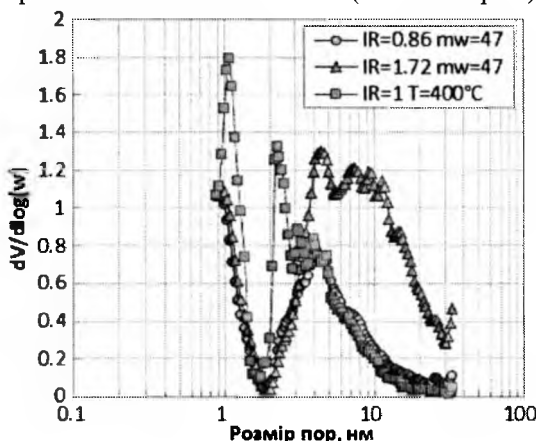


Рис. 7. Порівняння розподілу об'єму пор за розмірами у вуглецевих адсорбентах, одержаних активуванням фосфорною кислотою кукурудзяних качанів при традиційному нагріванні та за допомогою мікрохвильового опромінення.

ного традиційним нагріванням ( $2070 \text{ м}^2/\text{г}$  [10]), проте, активування за допомогою мікрохвильової енергії відбувається набагато швидше і тому витрати енергії менші, ніж під час термічної карбонізації.

**4. Розподіл об'єму пор за розмірами** для вуглецевих адсорбентів, одержаних активуванням фосфорною кислотою за допомогою мікрохвильового опромінення, наведені на рис. 5 та рис. 6. Порувата структура активованого вугілля під час мікрохвильового опромінювання складається з мікропор (0,9-1,1 нм) і мезопор з розміром близько 4 нм (рис. 5). Збільшення коефіцієнту просочення від 0,86 до 1,72 приводить до розвитку додаткових великих мезопор з розміром 5-11 нм (рис. 5 та рис. 6).

Порувата структура вугілля, одержаного звичайним активуванням фосфорною кислотою кукурудзяних качанів, відрізняється тим, що основний розмір мезопор становить 2,3 нм (рис. 7).

**5. Хімію поверхні активованого вугілля** досліджували методом потенціометричного титрування. Ізотерми сорбції протонів вуглецевими адсорбентами, одержаними мікрохвильовим активуванням кукурудзяних качанів, наведені на рис. 8. Вугілля, одержане без додавання фосфорної кислоти, має основну поверхню з точкою нульового заряду 9,2 та невеликою кількістю поверхневих груп кислого характеру  $0,33 \text{ ммоль/г}$ . Очевидно, що мікрохвильова обробка без додавання фосфорної кислоти не спроможна створити кисневовмісні поверхневі групи кислого характеру на одержаному вугіллі. Усі зразки вугілля одержані мікрохвильовим активуванням фосфорною кислотою кукурудзяних качанів мають поверхню з кислотою реакцією та з точкою нульового заряду 3-5.

З ізотерм сорбції протонів вуглецевими адсорбентами, які одержані з кукурудзяних качанів активуванням фосфорною кислотою з коефіцієнтом просочення 1,72, при різних значеннях мікрохвильового навантаження (рис. 9) видно, що точка нульового заряду при мікрохвильових навантаженнях 33; 47; 71 та 95 зміщується в більш кислу ділянку.

## Висновки

**1. У результаті проведених досліджень** встановлена ефективність використання мікрохвильового випромінювання в процесі активації сировини із лігноцелюлозної сировини.

**2. Хімічна активація кукурудзяних качанів** з використанням фосфорної кислоти призводить до ступінчастого розвитку поруватої структури з порогом потужності близько  $30 \text{ Вт}\cdot\text{хв.}/(\text{г}\cdot\text{мл})$ .

**3. Виявлено, що максимальна площа поверхні** за методом BET ( $1140\text{-}1250 \text{ м}^2/\text{г}$ ) досягається протягом короткого проміжку часу (10 хв.) мікрохвильової обробки з енергією навантаження  $47 \text{ Вт}\cdot\text{хв.}/(\text{г}\cdot\text{мл})$ .

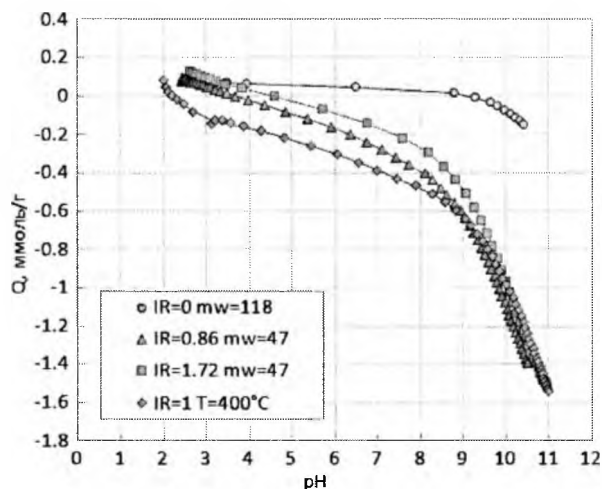


Рис. 8. Ізотерми сорбції протонів вуглецевими адсорбентами, одержаними мікрохвильовим активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою.

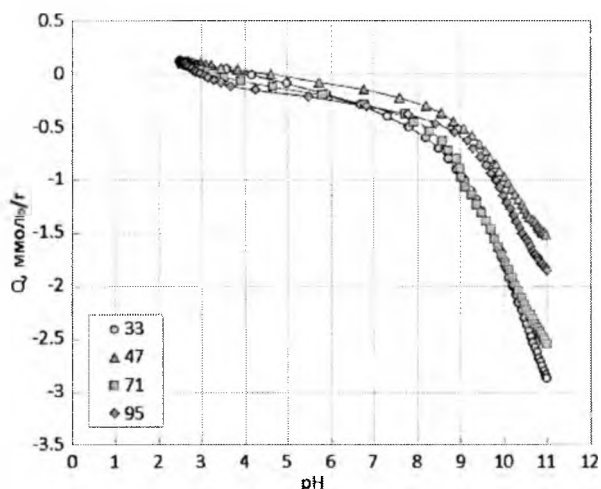


Рис. 9. Ізотерми сорбції протонів вуглецевими адсорбентами, одержаними активуванням кукурудзяних качанів фосфорною кислотою з коефіцієнтом просочення 1,72 при різних значеннях мікрохвильового навантаження (вказані на рис.).

### Література

1. A.A. Koutinas, R. Wang, C. Webb, *Industrial Crops and Products*, 20, 75 (2004).
2. K. Kadirvelu, C. Namasivayam, *Advances in Environmental Research*, 7, 471 (2003)
3. P. Galiatsatou, M. Metaxas, D. Arapoglou, *Waste Management*, 22, 803 (2002).
4. O. Ioannidou, A. Zabaniotou, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1966 (2007).
5. E. Yagmur, *J. Porous Mater.*, 19, 995 (2012).
6. R. Hesas, Wan Mohd Ashri Wan Daud, J.N. Sahu, Arash Arami-Niya, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 1 (2013).
7. Qing-Song Liu, Tong Zheng, Peng Wang, Liang Guo, *Industrial Crops and Products*, 31, 233 (2010).
8. T. Aktar, I.I.G. Inal, E. Yagmur, N. Sych, V.V. Strelko, Z. Aktas, *Symposium on the Characterisation of Porous Solids – COPS9*, 5-8 June 2011, Dresden/Germany, B-41.
9. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniwska, *Pure and Appl. Chem.*, 51, 603 (1985).
10. N.V. Sych, S.I. Trofymenko, O.I. Poddubnaya et al., *Applied Surface Science*, 261, 75 (2012).

**Трофименко Світлана Іванівна** – молодший науковий співробітник.

**Сич Наталія Володимирівна** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник.

**Циба Микола Миколайович** – науковий співробітник.

**Піддубна Ольга Іванівна** – молодший науковий співробітник.

**Пузій Олександр Михайлович** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу.