

FRI-21-P-CT(R)-04

**RICE HUSKS ASH POROUS STRUCTURE DEPENDENCE ON THE NATURE
OF ACTIVATION REAGENT AND COMBUSTION TEMPERATURE**

Lenia Gonsalvesh, Stancho Pavlov, Mariana Tavlieva, Veliana Georgieva

**ЗАВИСИМОСТ НА ПОРИСТАТА СТРУКТУРА НА ПЕПЕЛ ОТ ОРИЗОВИ ЛЮСПИ
ОТ ПРИРОДАТА НА АКТИВАТОРА И ТЕМПЕРАТУРАТА**

Ления Гонсалвеш

Централна научноизследователска лаборатория - ЦНИЛ
Университет "Проф. д-р Асен Златаров" – Бургас
E-mail: lenia_gonsalvesh@abv.bg

Станчо Павлов

Факултет по природни науки
Университет "Проф. д-р Асен Златаров" – Бургас
E-mail: stancho_pavlov@yahoo.com

Мариана Тавлиева

Факултет по природни науки
Университет "Проф. д-р Асен Златаров" – Бургас
E-mail: e-mail: mariana_tavlieva@btu.bg

Веляна Георгиева

Факултет по природни науки
Университет "Проф. д-р Асен Златаров" – Бургас
E-mail: velyana_topalska@btu.bg

Rice husks ash porous structure dependence on the nature of activation reagent and combustion temperature:

Using the low temperature nitrogen adsorption and Surfer apparatus of Thermo Scientific, the adsorption isotherms of rice husks ashes, i.e. Rice Husk Ashes (RHA), ZnCl₂ modified Rice Husk Ashes (RHA-ZnCl₂) and NaCl modified Rice Husk Ashes (RHA-NaCl), are measured and used for assessment of the influence of activation reagent and combustion temperature on porous structure. Based on four different calculation procedures applied for evaluation of pore size distribution and prevailing pore size it is assumed that most of prepared ashes are mesoporous and that both, i.e. activation reagent and combustion temperature, affect porous structure.

Key words: nitrogen adsorption isotherm, pore size distribution, calculation procedures

ВЪВЕДЕНИЕ

Оползотворяването на отпадна биомаса чрез термохимични обработки в продукти с полезна/добавена стойност е една от актуалните научноизследователски тематики през последното десетилетие. Много често крайната цел на тези изследвания е получаването на евтини адсорбенти, имащи високо развита повърхност, голяма порьозност, специфични повърхностни химични характеристики и висока степен на повърхностна реактивоспособност. Особено място сред отпадъците от биомаса, използвани в производството на евтини и ефективни адсорбенти, заемат оризовите люспи. Редица изследвания, посветени на оризовите люспи и продуктите, получени от тяхното термично разлагане, установяват, че оризовите люспи и особено пепелта от оризови люспи може ефективно да се използва като адсорбент на йони на тежки метали, багрила и пигменти от водни разтвори [1-3], както и за почистване на разливи от нефт и нефтопродукти във водни басейни [4,5]. Получаването на пепел обаче, може да бъде извършено както от сурови оризови люспи, така и от такива, обработени с химични реагенти с цел подобряване

качествата на продуктите и понижаване на производствените разходи. Базирайки се на снети N_2 адсорбционни изотерми и изчислени специфична повърхност и обем на порите, е определено, че пористата структура на пепели, получени от оризови люспи, в т.ч. сурови (RHA), импрегнирани с $ZnCl_2$ или $NaCl$ (съответно RHA- $ZnCl_2$ или RHA- $NaCl$), чрез контролирано изгаряне във въздушна среда, се повлиява силно от природата на активатора и по-ограничено от температурата на изгаряне [6]. Установено е, че както RHA- $NaCl$ пепелите, така и RHA пепелите, имат достатъчно високоразвита специфична повърхност и обем на порите, което предполага, че могат успешно да бъдат използвани в качеството си на адсорбенти. За намиране на широко и ефективно практическо приложение на тези адсорбенти обаче, е необходимо текстурните им характеристики да бъдат по-задълбочено описани. Затова, наред със специфичната повърхност и обема на порите е необходимо да бъдат определени и радиуса на порите и разпределението на обема на порите по размер.

Целта на настоящата работа е да се установи влиянието на природата на активатора, в т.ч. $ZnCl_2$ и $NaCl$, и температурата на изгаряне върху радиуса на порите и разпределението на обема на порите по размер на пепели от оризови люспи, получени при контролирано изгаряне във въздушна среда при сравнително ниски температури. В тази връзка бе разработен софтуер за изчисление на радиуса на порите и разпределението на обема на порите по размер по изчислителна процедура на Пиърс, модифицирана от Ор и Далла Валле [7].

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Обект на изследване са пепели от сурови и импрегнирани с $ZnCl_2$ или $NaCl$ оризови люспи, получени при контролирано изгаряне във въздушна среда в инсталация с реактор тип „кипящ” слой (Фиг. 1) при температури 320, 420 и 520°C [6].

N_2 адсорбционните изотерми на пробите са снети на апарат Surfer на фирмата Thermo Scientific (Фиг. 2) при $-196^\circ C$. За определянето на специфичната повърхност на получените пепели са използвани данните от адсорбционните изотерми в областта на относителни налягания 0.05 – 0.28 (за изотерми тип IV) или до 8.6×10^{-2} (за изотерми тип I) и линейната форма на уравнението на БЕТ [8-10]. Обемът на порите, известен като обем на Гурвич, е определен въз основа на обема на адсорбата $V_{0.95}$, отчетен от десорбционния клон на адсорбционната изотерма при относително налягане $P_i/P_o = 0.95$. За пресмятане средния радиус на порите, апроксимиран към цилиндрична форма, се използва съотношението $r_p = 2V_p/A_p$.

За пресмятане разпределението на обема на порите по ефективен размер в литературата са описани различни изчислителни процедури, използващи данни от снетите изотерми. Такива изчислителни процедури, отчитащи особеностите на реалната пориста структура, са предложени от Барет-Джойнер-Халенда, Пиърс, Кренстон-Инклей, Инес, Джон и Бохра, Робертс, Брукхоф и Де Бур, Алън, Долимор и Хил, Дубинин и др. Софтуерът на адсорбционния порозиметър Surfer разполага с изчислителните процедури на Барет-Джойнер-Халенда, Кренстон-Инклей и Долимор и Хил. В допълнение е разработена и компютърна програма чрез използването на програмен език Delphi (известен още като Object Pascal) за пресмятане на радиуса на порите и разпределението на обема на порите по размер по изчислителна процедура на Пиърс, модифицирана от Ор и Далла Валле [7]. Въз основа на получените данни от тези изчислителни процедури се построява графично зависимостта $\Delta V_p/\Delta r_p - r_p$, като максимумът в хода на разпределителната крива съответства на преобладаващия размер на порите в изследвания образец. Освен това, тези изчислителни процедури дават и стойностите на кумулативната специфична повърхност и кумулативния обем на порите. Сравняването им с тези, изчислени по уравнението на БЕТ и това на Гурвич, дават основание да се направи заключение за адекватността на използваната изчислителна процедура, която в най-голяма степен отчита особеностите в пористата структура на изследваното твърдо тяло.



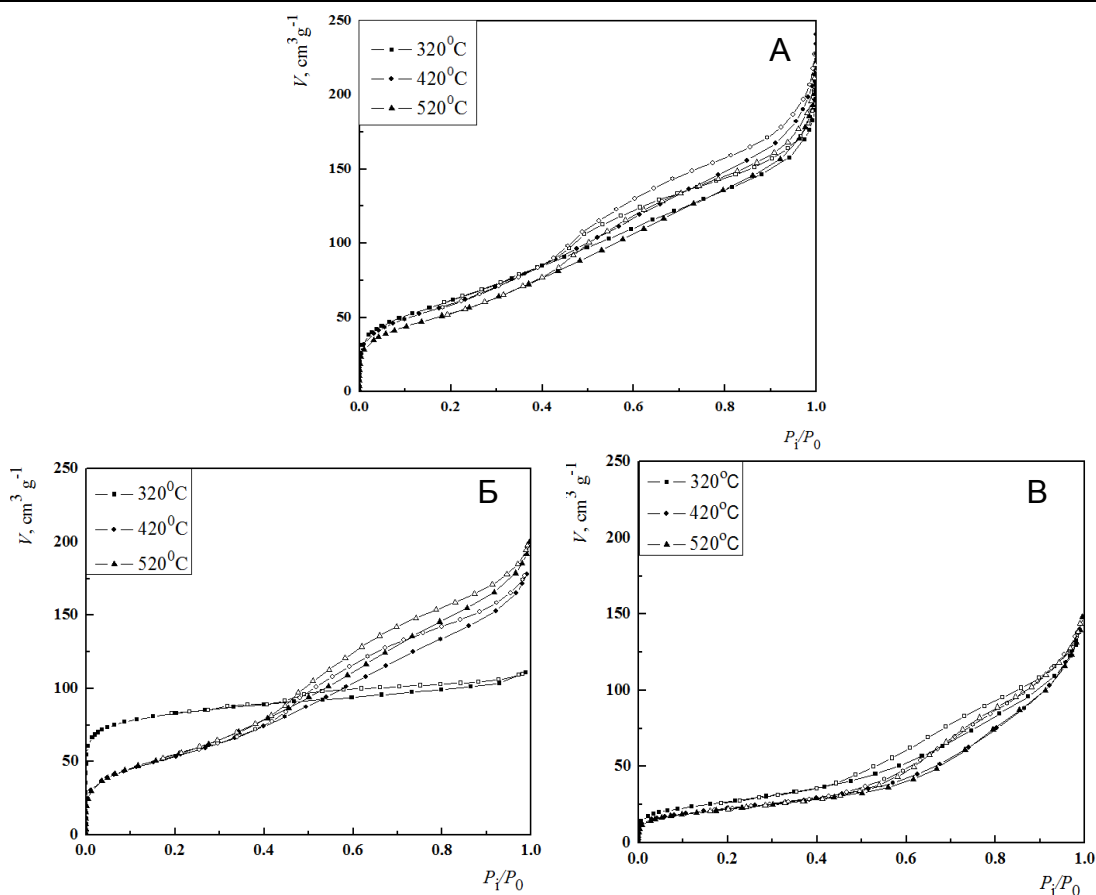
Фиг. 1 Полупромишлена инсталация за пиролиз на оризови люспи с реактор тип „кипящ” слой



Фиг.2 Адсорбционен поризиметър Surfer на фирма Thermo Scientific

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Адсорбционните изотерми по азот на изследваните пробите (представени на Фиг. 3) показват, че почти всички проби се характеризират с адсорбционни изотерми от IV тип, типични за мезопористите структури, и хистерезисни участъци от тип H-3 по класификацията на IUPAC. Изключение прави само RHA-NaCl пробата, получена чрез контролирано изгаряне при 320°C, която се характеризира с изотерма от I тип, типична за микропорести материали.



Фиг. 3 Адсорбционни изотерми по азот за пепели от оризови люспи: А) получени без активиращ реагент (РНА); Б) получени с използването на активиращ реагент NaCl (РНА-NaCl); В) получени с използването на активиращ реагент ZnCl₂ (РНА-ZnCl₂).

Подходящи изчислителни процедури за пресмятане на радиуса на порите и разпределението на обема на порите по размер за мезопорести материали са моделите на Барет-Джойнер-Халенда (ВЈН), Кренстон-Инклей (СІ), Долимор и Хил (ДН) и Пиърс. Резултатите от тези изчислителни процедури за изследваните от нас проби са представени в Таблица 1, заедно с данните за специфичната повърхност, обема на Гурвич и средния радиус на порите, изчислен въз основа на специфичната повърхност и обема на Гурвич. От представените данни се вижда, че стойностите на кумулативната специфична повърхност ($\sum\Delta A_p$) и кумулативния обем ($\sum\Delta V_p$) на порите за изследваните проби, изчислени на базата на моделите на ВЈН, СІ, и ДН, са най-близки до тези, определени въз основа съответно на уравнението на БЕТ и това на Гурвич или че тези изчислителни процедури в най-голяма степен отразяват особеностите на пористата структура на изследваните образци. Като изключим РНА-NaCl пробата, получена чрез изгаряне при 320°C, разликите в стойностите на $\sum\Delta V_p$ и на $\sum\Delta A_p$, изчислени с трите споменати модела, са съответно до 1.1% и 2.5%, а отклоненията им спрямо обема на Гурвич и специфичната повърхност по БЕТ са съответно в границите 2.1 – 15.1% и 0.5 – 38.3%, като най-малки са отклоненията при РНА-NaCl пробите, получени чрез контролирано изгаряне при 420 и 520°C и най-големи за РНА-ZnCl₂ пробите. Поради големите отклонения в стойностите на $\sum\Delta V_p$ и на $\sum\Delta A_p$, определени по изчислителна процедура на Пиърс, модифицирана от Ор и Далла Валле, с тези, определени по Гурвич и по БЕТ се счита, че тази процедура не отразява адекватно пористата структура на изследваните образци и не е подходяща за пресмятане разпределението на обема на порите по ефективен размер. Трябва обаче да се спомене, че за РНА-ZnCl₂ пробите и особено тази, получена чрез изгаряне при 520°C, отклоненията в стойностите на $\sum\Delta V_p$ и на $\sum\Delta A_p$, определени по модела на Пиърс, са близки до тези, определени с моделите на ВЈН, СІ и ДН. РНА-NaCl пробата, получена чрез контролирано изгаряне при 320°C, не се описва

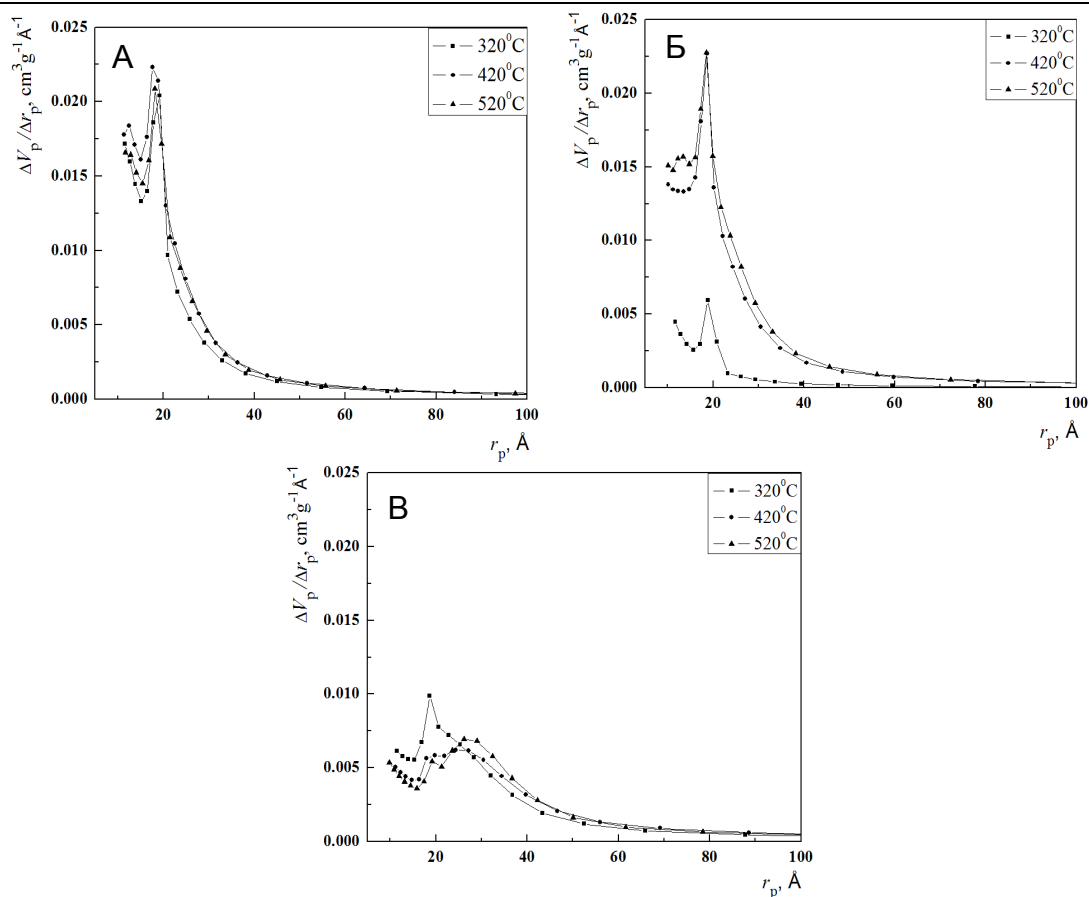
адекватно от използваните в изследването модели, тъй като тя се характеризира с микропористата структура.

Таблица 1. Параметри, описващи пористата структура на изследваните проби.

Параметри	RHA			RHA-NaCl			RHA-ZnCl ₂			
Темп., °C	320	420	520	320	420	520	320	420	520	
$V_{0.95}$, cm ³ g ⁻¹	0.2514	0.2798	0.2582	0.1658	0.2493	0.2705	0.1795	0.1795	0.1774	
A_{BET} , m ² g ⁻¹	229	218	196	305	196	205	95	82	81	
C	64.35	71.90	67.57	3630.9	81.02	63.73	292.01	96.86	90.21	
r_p , Å	22.0	25.7	26.3	10.9	25.4	26.4	37.8	43.8	43.8	
r_{mean} , Å	22.4	23.4	23.5	20.5	23.3	24.2	30.8	35.9	36.1	
$r_{\text{p max}}$, Å	19.0	18.6	18.8	19.4	19.0	18.9	19.8	26.8	28.0	
ВН	$\sum \Delta V_p$, cm ³ g ⁻¹	0.2378 (-5.4)	0.2978 (6.4)	0.2677 (3.7)	0.0489 (-70.5)	0.2441 (-2.1)	0.2808 (3.8)	0.1991 (10.9)	0.1978 (10.2)	0.2041 (15.1)
	$\sum \Delta A_p$, m ² g ⁻¹	195 (-14.8)	236.11 (8.3)	214.00 (9.2)	42.23 (-86.2)	197.01 (0.5)	219.00 (6.8)	130.03 (36.8)	113.08 (37.8)	112.21 (38.3)
ДН	$r_{\text{p mean}}$, Å	22.5	23.5	23.5	20.5	23.3	24.3	31.0	36.1	36.6
	$r_{\text{p max}}$, Å	19.2	18.8	18.8	19.4	19.0	18.9	19.4	26.6	27.8
ДН	$\sum \Delta V_p$, cm ³ g ⁻¹	0.2361 (-6.1)	0.2955 (5.6)	0.2657 (2.9)	0.0486 (-70.7)	0.2425 (-2.7)	0.2789 (3.1)	0.1972 (9.9)	0.1960 (9.2)	0.2022 (14.0)
	$\sum \Delta A_p$, m ² g ⁻¹	192.78 (-15.7)	233.58 (7.3)	211.82 (8.2)	41.87 (-86.2)	195.32(- 0.5)	217.03 (5.9)	128.03 (34.7)	111.28 (35.4)	110.24 (35.8)
СІ	$r_{\text{p mean}}$, Å	22.4	23.4	23.5	20.5	23.3	24.2	30.9	35.9	36.1
	$r_{\text{p max}}$, Å	19.2	18.8	18.8	19.4	19.0	18.9	19.4	26.6	27.7
СІ	$\sum \Delta V_p$, cm ³ g ⁻¹	0.2378 (-5.4)	0.2977 (6.4)	0.2677 (3.7)	0.0489 (-70.5)	0.2440 (-2.1)	0.2807 (3.8)	0.1990 (10.9)	0.1977 (10.1)	0.2041 (15.1)
	$\sum \Delta A_p$, m ² g ⁻¹	194.7 (-14.8)	236.05 (8.3)	213.95 (9.2)	42.22 (-86.2)	196.98 (0.5)	218.95 (6.8)	129.97 (36.8)	113.03 (37.8)	112.14 (38.3)
Pierce	$r_{\text{p max}}$, Å	13.5	12.3	12.7	13.3	13.1	13.0	13.2	20.3	21.9
	$\sum \Delta V_p$, cm ³ g ⁻¹	0.1502 (-40.3)	0.1918 (-31.5)	0.1706 (-33.9)	0.0298 (-82.0)	0.1527 (-38.7)	0.1791 (-33.8)	0.1388 (-22.7)	0.1467 (-18.3)	0.1505 (-15.2)
	$\sum \Delta A_p$, m ² g ⁻¹	163.86 (-28.4)	200.66 (-7.8)	181.40 (-7.7)	34.77 (-88.5)	165.04 (-15.8)	184.94 (-9.8)	120.88 (27.4)	111.91 (36.6)	110.23 (35.8)

r_p - средния радиус на порите, изчислен въз основа на специфичната повърхност и обема на Гурвич; $r_{\text{p mean}}$ - среден размер на порите; $r_{\text{p max}}$ - преобладаващ размер на порите. В скоби са дадени отклоненията на $\sum \Delta V_p$ и на $\sum \Delta A_p$ от обема по Гурвич и специфичната повърхност, определена по БЕТ.

Кривите на разпределението на обема на порите по размер за изследваните проби, построени по изчислителната процедура на ВН и представени на Фиг. 4, показват мономодално разпределение на обема на порите за RHA и RHA-NaCl пробите с преобладаващ размер съответно в границите 18.6-19.0Å и 18.9-19.4Å, неповлияващо се съществено с повишаване на температурата на изгаряне. При RHA-ZnCl₂ с повишаване на температурата от 320°C на 420°C и 520°C се наблюдава преминаване от мономодално към бимодално разпределение на обема на порите и поява на пори с по-голям размер, които са преобладаващи при RHA-ZnCl₂ пробата, получена при 520°C.



Фиг. 4 Криви на разпределението на обема на порите по размер за пепели от оризови люспи: А) получени без активиращ реагент (RHA); Б) получени с активиращ реагент NaCl (RHA-NaCl); В) получени с активиращ реагент ZnCl₂ (RHA-ZnCl₂).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработената компютърна програма за пресмятане радиуса на порите и разпределението на обема на порите по размер, използвайки изчислителната процедура на Пиърс, модифицирана от Ор и Далла Валле, е подходяща за мезопорести материали.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] M.P. Tavlieva, S.D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev, Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, 409 (2013) 112-122.
- [2] V.G. Georgieva, M.P. Tavlieva, S.D. Genieva, L.T. Vlaev, Adsorption kinetics of Cr(VI) ions from aqueous solutions onto black rice husk ash, *Journal of Molecular Liquids*, 208 (2015) 219-226.
- [3] M.P. Tavlieva, S.D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev, Thermodynamics and kinetics of the removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by white rice husk ash, *Journal of Molecular Liquids*, 211 (2015) 938-947.
- [4] S. Genieva, S. Turmanova, A. Dimitrov, P. Petkov, L. Vlaev, Thermal degradation of rice husks on a pilot plant, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110 (2012) 111-118.
- [5] A. Dimitrov, S. Genieva, P. Petkov, L. Vlaev, Using pyrolyzed rice husks as an adsorbent for purification of water basins polluted with diesel fuel, *Water, Air, & Soil Pollution*, 223 (2012) 5087-5095.
- [6] Л. Гонсалвеш, Р. Огнянова, Л. Влаев, Влияние на природата на активатора и температурата върху пористата структура на пепел от оризови люспи, *Индустриални технологии*, 3 (2016) 162-170.

[7] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, London, 1982.

[8] Л. Влаев, Адсорбция и катализа, Балтика-2002, Бургас, 2014.

[9] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309-319.

[10] International Organization for Standardization, Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption-BET method, in: ISO 9277:2010, 2010.

За контакти:

Гл. ас. д-р Ления-Незае Де Брито Гонсалвеш-Мусакова, ЦНИЛ, Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас, e-mail: lenia_gonsalvesh@abv.bg

Гл. ас. д-р Станчо Павлов, Катедра “Математика и физика”, Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас, e-mail: stancho_pavlov@yahoo.com

Доц. д-р Веляна Георгиева Георгиева, Катедра “Физикохимия и Органична химия”, Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас, тел.: 056-714 404, e-mail: velyana_topalska@btu.bg

Гл. ас. д-р Мариана Петкова Тавлиева, Катедра “Физикохимия и Органична химия”, Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас, тел.: 056-714 404, e-mail: mariana_tavlieva@btu.bg