

Структурные свойства и химический состав углерод-кремнистого композита

Боброва В.В., Прокопчук Н.Р.
Белорусский государственный
технологический университет
г. Минск, Республика Беларусь
lerik_bobrik94@mail.ru

Ефремов С.А., Нечипуренко С.В.
Казахский национальный
университет им. аль-Фараби
г. Алматы, Республика Казахстан
efremsa@mail.ru

Лежнев С.Н.
Рудненский индустриальный институт
г. Рудный, Республика Казахстан
sergey_legnev@mail.ru

Аннотация. Разработка полимерных композиционных материалов с использованием различных экологически чистых наполнителей является областью активных исследований. Основной целью данной работы является исследование структуры и химического состава углерод-кремнистого композита (УКК), полученного путем сжигания смеси рисовой шелухи и рисового стебля, до и после механоактивации. Химический состав УКК определяли методом рентгеноспектрального анализа. Установлено, что композит состоит из углерода 35,0–60,0±2,0%, диоксида кремния 30,0–50,0±2,0% и примесей оксидов металлов различной природы. Методом сканирующей электронной микроскопии исследовали структуру композита. Рентгеноструктурным анализом установлено, что УКК содержит аморфную фракцию оксида кремния. Также было проведено сравнение удельной геометрической поверхности частиц исходного и механоактивированного минерального наполнителя. Установлено, что продолжительность механоактивации углерод-кремнистого композита способствует увеличению удельной поверхности композита.

Ключевые слова: рисовая шелуха, механоактивация, углерод, диоксид кремния, активность.

ВВЕДЕНИЕ

Нестабильность цен, экологические проблемы и высокие затраты на производства технического углерода, который является основным наполнителем в резиновой промышленности [1-3], стимулируют усиленные исследования, нацеленные на создание новых типов наполнителей, отвечающих современным требованиям, предъявляемым к ингредиентам для производства резины. Среди них, могут быть наполнители, полученные из природного сырья [4]. Возобновляемое сырье растительного происхождения является доступным и достаточно дешевым источником для производства эластомерных композиций и ингредиентов. Широко распространенным натуральным растительным сырьем для производства аморфного кремнезема является рисовая шелуха (РШ) и рисовая лужга [5-6] – органические отходы, которые производятся в больших количествах. РШ основной побочный продукт производства риса и сельскохозяйственной промышленности, который представляет собой волокна на основе целлюлозы и содержит приблизительно 20% кремнезема [7-8]. Диоксид кремния является основным минеральным компонентом РШ, которая также содержит примеси металлов, процентное содержание каждого при этом составляет меньше 1% [9-10]. При сжигании РШ может быть получено около 20% золы [11-12], которая в свою очередь содержит около 87%–98% диоксида кремния [13-14].

Ранее [15] нами показано исследование химического состава и поверхности углерод-кремнистого композита. Целью данной работы стало исследование влияния процесса механоактивации на важнейшие характеристики УКК, определяющих его усиливающую способность: удельная поверхность частиц, их морфология (структурность), пористость (количество и размер пор), наличие функциональных групп на поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения углерод-кремнистого композита рисовый стебель измельчали на роторно-ножевой мельнице до фракции 5,0 мм. Затем смешивали рисовый стебель (РС) и рисовую шелуху в пропорции от 2,0÷0,5 до 0,5÷2,0, соответственно. Высушенная композиция подвергалась процессу карбонизации в пиролизной печи, без доступа кислорода, при температуре 550–600 °С. Далее полученный карбонизат измельчали до фракции 25,0 мкм.

Полученный дисперсный материал – углерод-кремнистый композит, является готовым продуктом для использования в качестве наполнителя для эластомерных композиций, а также в виде углеродного наполнителя для композиционных материалов – пластмасса, тормозные фрикционы и т.д., и имеет химический состав, полученный рентгеноспектральным анализом (таблица 1).

Таблица 1
Химический состав углерод-кремнистого композита

Химический состав	Содержание, %
Углерод	47,26
SiO ₂	50,38
Na ₂ O	0,04
MgO	0,16
Al ₂ O ₃	0,01
P ₂ O ₅	0,11
K ₂ O	1,72
CaO	0,28
TiO ₂	0,01
MnO	0,02
Fe ₂ O ₃	0,01

Как видно из таблицы 1, карбонизат содержит в своем составе углеродсодержащую и минеральную части, в состав которых входят компоненты, содержащиеся в количестве, достаточном для производства активированного углеродного материала и диоксида кремния. То есть карбонизат может являться объектом исследований для процессов выделения диоксида кремния из минеральной со-

ставляющей и активации для углеродсодержащей составляющей.

Были исследованы основные физико-химические характеристики углерод-кремнистого композита:

- плотность 0,5 кг/м³;
- фракция помола – минус 25,0 мкм;
- рН водной суспензии 7-9;
- Абсорбция дибутилфталата 100 от 45 до 90 см³/100;
- зольность (более 90% SiO₂) до 45 %;
- содержание углерода до 50 %;
- содержание летучих веществ не более 5 %;

- удельное электросопротивление 21854,4 Ом×м×10⁻⁶;
- удельная теплота сгорания 2700 ккал/кг;
- содержание Fe₂O₃ не более 0,04%;
- содержание общего фосфора не более 0,05%;
- содержание общей серы не более 0,03%;
- Насыпная плотность, 420 кг/м³;
- структура – аморфная.

Морфологию и структуру образца УКК анализировали на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-5610 LV при разном увеличении (рис. 1).

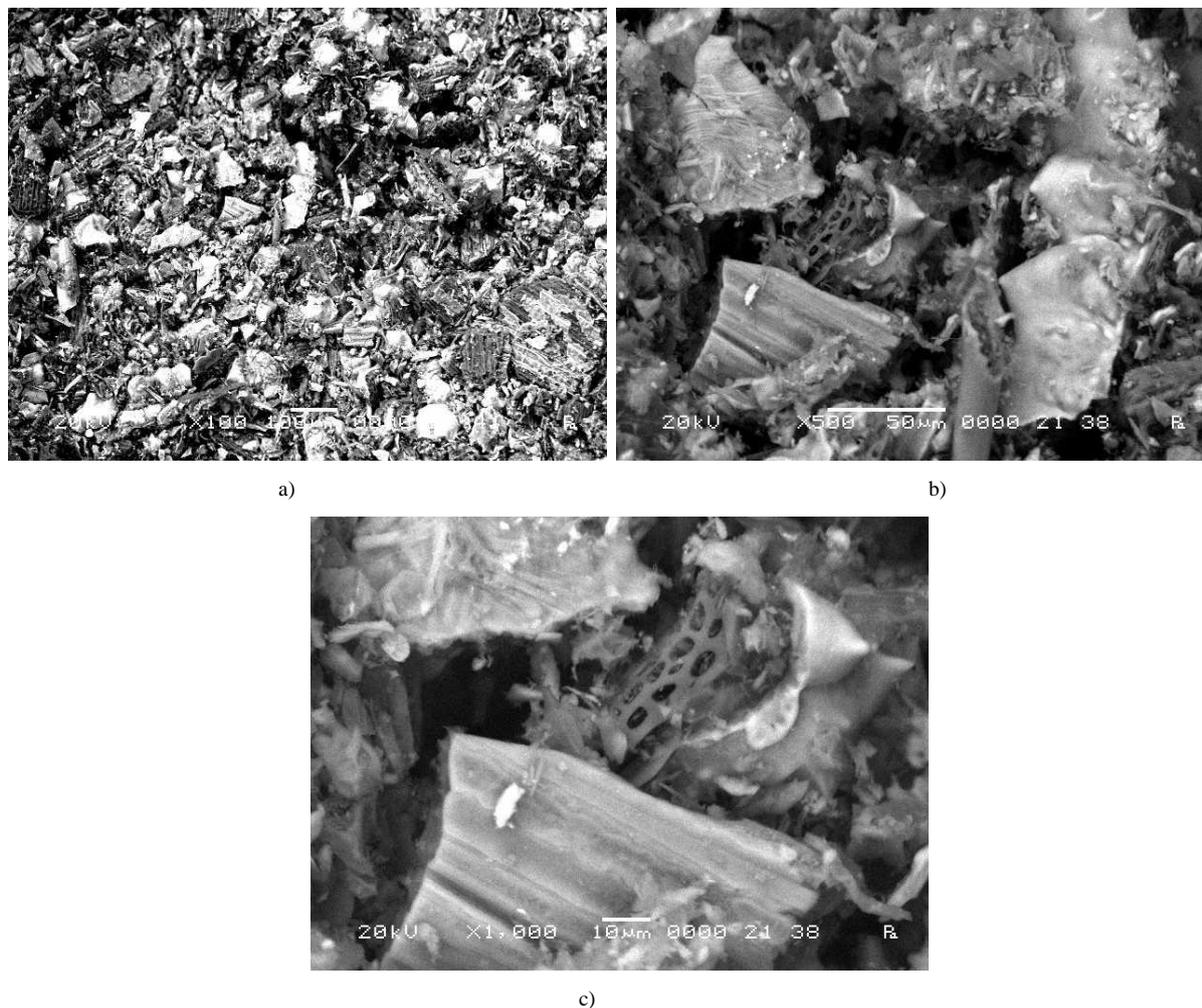


Рис. 1. SEM-изображение УКК при разном увеличении:
а) ×100, б) ×500, в) ×1000

Из приведенных микрофотографий видно, что структура УКК представляет собой, в основном, агрегаты со средним размером частиц 50,9 мкм, состоящие из слоистых образований с развитой внутренней системой пор (рис. 1 б). Как известно [16], кремний, образующийся в процессе естественной эволюции рисовой шелухи, распределяется в материале в виде монокремниевой кислоты, которая перемещается к внешней оболочке шелухи, где в результате испарения и концентрирования она превращается в целлюлозо-кремнезёмную мембрану [17, 18]. Это обуславливает образование поверхностной «кремнезём-

ной сетки» (рис. 1, в), которая отчетливо видна на поверхности внешнего слоя материала. В дальнейшем этот нежелательный эффект может привести к затруднению в доставке реагентов внутрь углеродной матрицы на стадии активации. Поэтому проведение карбонизации при высоких температурах нецелесообразно для процесса производства активированного углеродного материала. Исходя из изложенного, можно заключить, что процесс карбонизации РШ целесообразно проводить при температуре 600 °С.

Определение площади поверхности УКК осуществляли на основе теории Брунауэра, Эммета и Тейлора (БЭТ) адсорбции газов с помощью многоточечных определений [19]. Средняя удельная площадь поверхности частиц составила $36 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для определения текстурных параметров, таких как объем и средний радиус пор образца УКК, была снята изотерма адсорбции азота при 77 К, рис. 2.

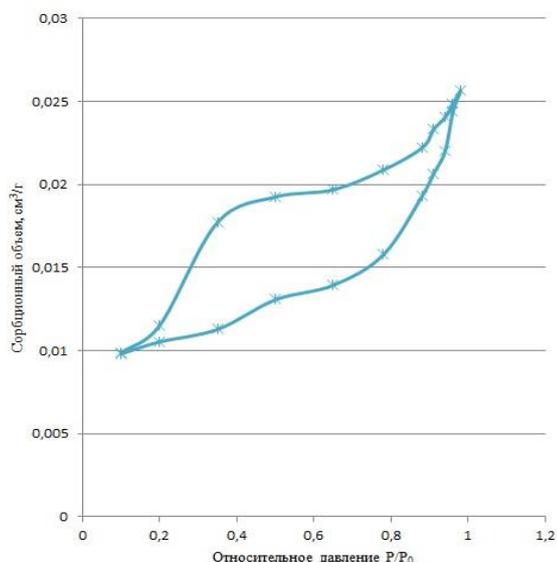


Рис. 2. Изотерма адсорбции образца УКК

Как видно из рис. 2, изотерма от образца УКК характеризуется крутым подъемом при малых относительных давлениях. Это позволяет сделать вывод об однородности пор данного наполнителя по размерам и о том, что они очень тонки и заполняются в первом акте адсорбционного процесса. По классификации IUPAC подобные изотермы относятся к IV типу изотерм, то есть к изотермам, характерным для мезопористых материалов с размером пор 2–50 нм. При относительном давлении (P/P_0 более 0,1) кривая характеризуется наличием петли гистерезиса между адсорбционной и десорбционной ветвями, связанной с необратимой капиллярной конденсацией азота в мезопорах наполнителя при высоких относительных давлениях.

Средний радиус пор рассчитывали по методу Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖХ – Barrett, Joyner и Halenda) по изотерме десорбции. Данный метод, может быть, успешно применим практически ко всем типам пористых материалов. В основу модели положено допущение о цилиндрической форме пор и то, что радиус поры равен сумме радиуса Кельвина и толщины адсорбированной на стенке поры пленки [20]. На основании расчетов получено, что средний размер пор УКК находится в интервале от 1,5 до 49,5 нм.

Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что углерод в УКК присутствует в аморфном состоянии (рис. 3). Вместе с тем на рентгенограмме присутствуют рефлексы, соответствующие кристаллическому диоксиду кремния и кремниевой кислоте.

(Coupled TwoTheta/Theta)

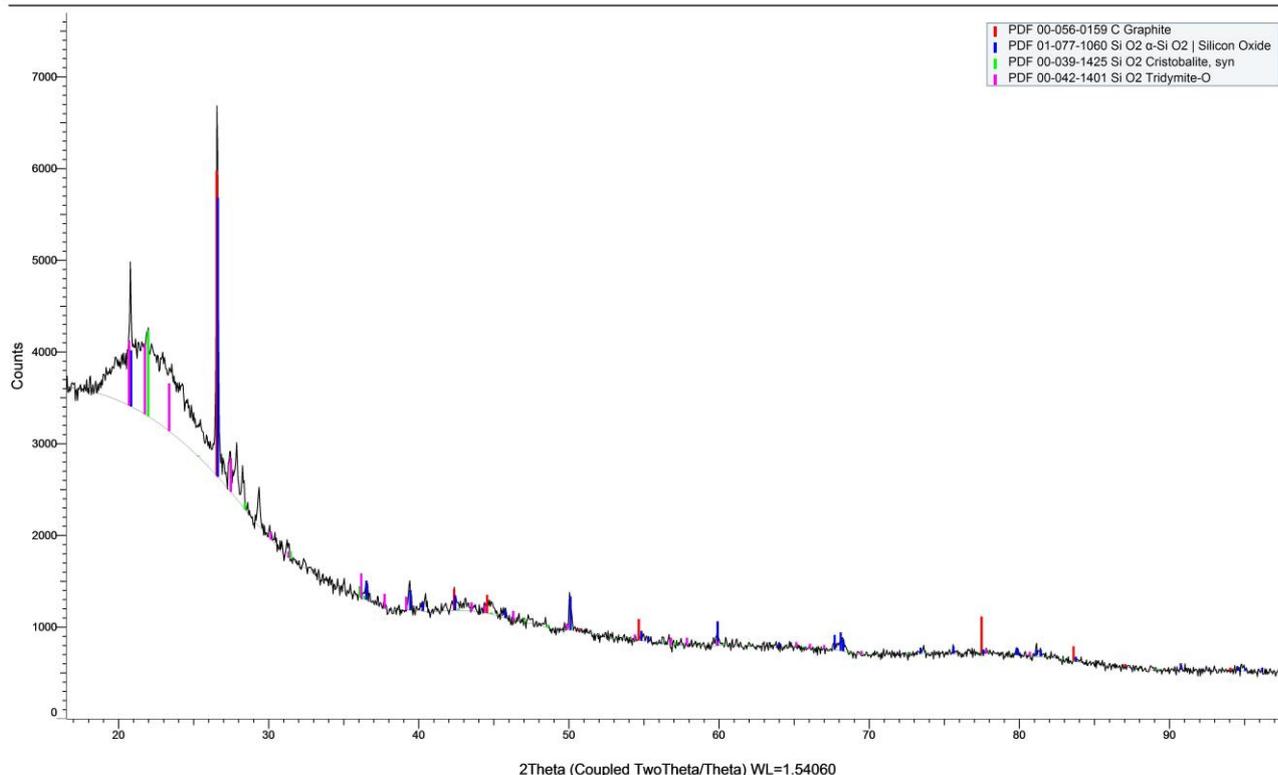


Рис. 3. Рентгенограмма образца УКК

Таким образом, исследуемый углерод-кремнистый композит представляет собой малоактивный наполнитель, который может использоваться для эластомерных композиций.

С целью повышения активности поверхности частиц УКК была проведена их механоактивация для изменения удельной поверхности ее частиц.

Для механоактивации поверхности углерод-кремнистого композита использовалась вибрационная и планетарная мельницы. Время активации было выбрано в диапазоне от 1 до 5 мин с интервалом в 1 мин.

Эффективность механоактивации УКК в зависимости от продолжительности помола оценивали по изменению площади удельной поверхности частиц композита и сорбционному объему частиц. Полученные данные представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2
Показатели поверхности механоактивированного УКК в вибрационной мельнице

УКК	Удельная поверхность, м ² /г	Сорбционный объем, см ³ /г
Без механоактивации	36	0,026
Механоактивированная в течение, мин:		
1 (УКК 1В)		
2 (УКК 2В)	57	0,031
3 (УКК 3В)	74	0,040
4 (УКК 4В)	43	0,022
5 (УКК 5В)		

Таблица 3
Показатели поверхности механоактивированного УКК в планетарной мельнице

УКК	Удельная поверхность, м ² /г	Сорбционный объем, см ³ /г
Без механоактивации	36	0,026
Механоактивированная в течение, мин:		
1 (УКК 1П)	61	0,036
2 (УКК 2П)	85	0,046
3 (УКК 3П)	81	0,061
4 (УКК 4П)	111	0,070
5 (УКК 5П)	52	0,026

На основе экспериментальных результатов (таблица 2 и 3) можно сделать вывод, что наибольшая удельная поверхность УКК достигается при механоактивации на вибрационной мельнице в течение 3 мин и на планетарной – в течение 4 мин. Из полученных данных следует, что продолжительность помола УКК будет использована на последующих этапах работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе выполнения работ установлено, что углерод-кремнистый композит содержит 47,26 % углерода, 50,38 % оксида кремния и 2,36 % примесей оксидов металлов различной природы. Рентгенофазовый ана-

лиз показал, что углерод в УКК присутствует в аморфном состоянии, но при этом присутствуют рефлексы, соответствующие кристаллическому диоксиду кремния и кремниевой кислоте.

В процессе механоактивации достигается увеличение удельной поверхности углерод-кремнистого композита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов В.Ю. Производство и использование технического углерода для резин / В.Ю. Орлов, А.М. Комаров, Л.А. Ляпина. // Александр Рутман, 2002. – 512 с.
2. Шашок Ж.С. Исследование влияния различных марок технического углерода на технические свойства резин / Ж.С. Шашок, Е.П. Усс, А.В. Касперович // Труды БГТУ. – 2016. – № 4. – С. 5-10.
3. Нарыжный Д.А. Изучение влияния содержания технического углерода и продолжительности вулканизации на качество резин / Д.А. Нарыжный, Е.В. Харламов, С.Г. Антипина // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – №5. – Ч. 2. – С. 227-227.
4. Резниченко С.В. Большой справочник резинщика / С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозов. – Москва: Техинформ, 2012. – 744 с.
5. Ajay K. Properties and Industrial Applications of Rice husk: A review / Ajay K., Kalyani M., Devendra K., Om P. // International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. – 2012. – V. 2, is. 10. – P. 86-90.
6. Shcherbakova T.P. A Biogenic Silica Synthesis Method / T.P. Shcherbakova, I.N. Vaseneva // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2020. – V. 54. – P. 297-303.
7. Alyosef, H.A. Characterization of biogenic silica generated by thermo chemical treatment of rice husk / H.A. Alyosef, A. Eilert, J. Welscher, S.S. Ibrahim, R. Denecke, W. Schwieger, D. Enke // Particulate Science and Technology: An International Journal. – 2013. – V. 31, is. 6. – P. 524-532.
8. Азарова Ю.В. Исследование возможностей использования продуктов сгорания рисовой шелухи для шин и РТИ / Ю.В. Азарова, О.Н. Толстова, Р.А. Косо, П.В. Тен, А.А. Хохряков, Ю.И. Морозов // 16-й симпозиум «Проблемы шин и резинокордных композитов»: материалы докладов Международной конференции (г. Москва, 18-19 октября 2005 г.). – Москва, 2005. – С. 32-34.
9. Bakar, R.A. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk / R.A. Bakar, R. Yahya, S.N. Gan // 5th International Conference on Recent Advances in Materials, Minerals and Environment (RAMM) & 2nd International Postgraduate Conference on Materials, Mineral and Polymer (MAMIP) (Malaysia, 4-6 August 2015). – Malaysia, 2015. – P. 189-195.
10. Kumar A. Properties and Industrial Applications of Rice husk: A review / A. Kumar, K. Mohanta, D. Kumar, Om Parkash // International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. – 2012. – V. 2, is. 10. – P. 86-90.
11. Hadipramana J. Pozzolan Characterization Of Waste Rice Husk Ash (RHA) From Muar, Malaysia / J. Hadipramana, F.V. Riza, I.A. Rahman, L.Y. Loon, S.H. Adnan, A.M.A. Zaidi // International Journal: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering – 2016. – V. 160. No.11 – P. 1-10.
12. Hieu N.M. A study of silica separation in the production of activated carbon from rice husk in Viet Nam / N.M. Hieu,

V.V. Korobochkin, N.V. Tu. // Procedia Chemistry. – 2015. – V. 15. – P. 308-312.

13. França A.A. Rice Husk Ash as Raw Material for the Synthesis of Silicon and Potassium Slow-Release Fertilizer / A.A. França, J. Schultz, R. Borges, F. Wypych, A.S. Mangrich // Journal of the Brazilian Chemical Society. – V. 28, No.11. – P. 2211-2217.

14. Bakar R.A. Production of high purity amorphous silica from rice husk / R.A. Bakar, R. Yahya, S.N. Gan // Procedia Chemistry. – 2016. – V. 19. – P. 189-195.

15. НЕФТЕХИМИЯ-2021

16. Нгуен Мань Хиену. Процессы термической переработки рисовой шелухи при получении активированного угле-

родного материала и их аппаратное обеспечение: дис. канд. техн. наук. – Томск, 2018. – 190 с.

17. Рис и его качество (перевод с англ.) / Под ред. Е.П. Козьминой. – М.: Колос, 1976. – 400 с.

18. Воронков, М.Г. Кремний и жизнь / М.Г. Воронков, Г.И. Зелчан, А.Ю. Лукевиц. – Рига: Зинатне, 1978. – 578 с.

19. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники. / Н. В. Кельцев. – 2-е изд. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

20. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

Structural properties and chemical composition of carbon-silicon composite

Bobrova V.V., Prokopchuk N.R.
Belarusian State
Technological University
Minsk, Republic of Belarus
lerik_bobrik94@mail.ru

Efremov S.A., Nechipurenko S.V.
Al-Farabi Kazakh National University
Almaty, Republic of Kazakhstan
efremsa@mail.ru

Lezhnev S.N.
Rudnensky Industrial Institute
Rudny, Republic of Kazakhstan
sergey_legnev@mail.ru

Abstract. The development of polymer composite materials using various environmentally friendly fillers is an area of active research. The main purpose of this work is to study the structure and chemical composition of a carbon-siliceous composite (CSC) obtained by burning a mixture of rice husk and rice stem, before and after mechanical activation. The structure of the composite was studied by scanning electron microscopy. The chemical composition of CSC was determined by X-ray spectral analysis and infrared spectroscopy. It was found that the composite consists of carbon 35,0-60,0 ± 2,0%, silicon dioxide 30,0-50,0 ± 2,0% and impurities of metal oxides of various nature. UCK particles con-

tain silanol and hydroxyl groups on the surface. The specific geometric surface of the particles of the initial and activated mineral filler was also compared. It is established that the duration of mechanical activation of a carbon-silicon composite affects the activity of its surface.

Keywords: rice husk, mechanical activation, carbon, silicon dioxide, activity.