

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 122 – 127

PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF SORBENTS BASED ON VEGETABLE RAW MATERIALS

D. A. Baiseitov, M. I. Tulepov, Zh. Arapbaeva, Sh. E. Gabdrashova,
G. A. Esen, D. A. Zhumabai, K. K. Kudaibergenov, Z. A. Mansurov

Kazakh national university named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: tulepov@rambler.ru

Keywords: styrofoam, rice husk, oil capacity, oil adsorption, water adsorption.

Abstract. The results of investigations show that the compositions of granulated styrofoam + sunflower husk carbonated coal combine considerable degree of substitution of synthetic material and at the same time show high oil capacity and return oil products. It was found that the values of oil capacity of carbon-styrofoam fiber sorbents containing rice husk to 35–40 wt.% higher than the oil capacity of pure fibers of styrofoam. Obtained carbon-styrofoam sorbent (21 % rice husk) has a good operational characteristics. Absence of chemical binders and one stage process provide ecological purity of technology production and relatively low cost sorbents.

УДК 544.46:665.75:662.7

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Д. А. Байсейтов, М. И. Тулепов, Ж. Арапчаева, Ш. Е. Габдрашова,
Г. А. Есен, Д. А. Жумабай, К. К. Кудайбергенов, З. А. Мансуров

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: пенополистирол, рисовая шелуха, нефтеемкость, нефтепоглощение, водопоглощение.

Аннотация. Результаты исследований показывают, что композиции пенополистирол гранулированный + карбонизат подсолнечной шелухи сочетают в себе значительную степень замещения синтетического материала и в то же время показывают и высокие показатели нефтеемкости и возврата нефтепродуктов. Установлено, что значения нефтеемкости углерод-пенополистирольных волокнистых сорбентов с содержанием рисовой шелухи до 35–40 мас.% превышают нефтеемкость чистого волокна пенополистирола. Полученный углеродно-полистирольный сорбент (21 % рисовая шелуха) имеет хорошие эксплуатационные характеристики. Отсутствие химических связующих и одностадийность процесса обеспечивают экологическую чистоту технологии получения и относительно низкую себестоимость сорбентов.

Сорбция представляет собой один из наиболее эффективных методов глубокой очистки от растворенных органических веществ сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной, химической, нефтехимической, текстильной и других отраслей промышленности. Сорбционная очистка может применяться самостоятельно и совместно с биологической, как метод предварительной и глубокой очистки. Преимуществами этого метода являются возможность поглощения веществ из многокомпонентных смесей и высокая степень очистки, особенно слабо концентрированных сточных вод [1].

Материалы растительного происхождения, накапливающиеся в значительном количестве в виде отходов сельскохозяйственного производства, представляют практический интерес в качестве сырья для получения сорбентов, которые могут использоваться для решения многих экологических задач: очистки сточных вод, газовых выбросов, грунта и т.д. [2].

Низкая стоимость, достаточно простая технология приготовления сорбентов стимулируют исследования, направленные на получение новых адсорбционно-активных материалов из растительного сырья. Использование этих материалов для производства сорбентов, позволяет совмещать ликвидацию отходов сельскохозяйственного производства с природоохранной деятельностью [3].

К настоящему времени получение сорбентов из отходов производства риса разрабатывается в основном в рамках проблемы утилизации шелухи. Поскольку цветочные пленки риса (шелуха) и солома содержат большое количество аморфного диоксида кремния, то эти отходы могут служить источником получения разных кремнийсодержащих сорбентов (диатомиты, трепелы, опоки) или пирогенного кремнезема. Из литературы известно [3, 4], что обезжиренные отруби риса могут очищать растворы от ионов хрома, меди, цинка, а шелуха риса – от ионов стронция, кадмия, никеля, свинца, цинка, хрома, кобальта и алюминия [3], также показано [5], что величина сорбции меди и цинка из сточных вод гальванических производств не уступает используемым сорбентам (активированным углям, цеолитам).

Экспериментальная часть

Исследования были выполнены с рисовой шелухой (РШ), полученной молотбой Казахского риса, выращенного в Кызыл-ординской области. Процесс карбонизации образцов проводился в изотермических условиях (рисунок 1).



Рисунок 1 – Установка по термическому пиролизу углеродных материалов в среде пропан бутанового газа

Установка по термическому пиролизу исходных материалов (рисунок 1) состоит из системы подачи газов – реометров контролирующих потоки газов. Реактора сделанного из кварца, выдерживающего температуру до 1000⁰С, печи, системы контроля температур – платино рениевой термопары, подающей сигналы на милливольтметр, лодочки с образцами, сборника газов. Отходящие газы анализировались на хроматографе.

Также в качестве объектов исследования использованы определенные виды растительных источников органических отходов и угля: шелуха подсолнечника, пенополистирол и поролон.

Нефтепоглощение (Н) определяют по формуле (1):

$$H = (M_{PШ} - M_0) , \quad (1)$$

где Н – нефтепоглощение сорбента, г нефти/г сорбента; $M_{PШ}$ – масса полипропиленовой ткани с образцом, г; M_0 – масса полипропиленовой ткани без образца, г.

Водопоглощение нефтесорбента – количество воды в граммах, сорбируемой одним граммом нефтесорбента. Для его экспериментального определения 1 г исследуемого нефтесорбента сплошным слоем наносят на поверхности воды. Через 20 минут нефтесорбент собирают с поверхности воды и определяют весовым методом массу воды, собранной одним граммом нефтесорбента (водопоглощение) по формуле:

$$B = (V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}) \cdot \rho_{\text{воды}} = M_{\text{кон}} - M_{\text{нач}}, \quad (2)$$

где B – водопоглощение нефтесорбента, г воды/г нефтесорбента; $V_{\text{нач}}$ – начальный объем пробы воды, мл; $V_{\text{кон}}$ – конечный объем пробы воды, мл; $\rho_{\text{воды}}$ – плотность воды, $\rho_{\text{воды}} = 1$ г/мл; $M_{\text{нач}}$ – начальная масса пробы воды, г; $M_{\text{кон}}$ – конечная масса пробы воды, г.

Результаты и их обсуждение

Как показывают данные таблицы 1, волокнистые сорбенты (синтетическая вата и поролон модифицированный) характеризуются высокой степенью отжима поглощенной нефти и демонстрируют достаточно высокое водопоглощение, что обусловлено низкой гидрофобностью поверхности. Данный недостаток может быть устранен введением специальных гидрофобизирующих добавок карбонизатов рисовой и подсолнечной шелухи (РШ и ПШ).

Таблица 1 – Физико-механические характеристики синтезированных сорбентов

Материал	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень отжима нефти, %
Карбонизат подсолнечной шелухи	3,5-4	2,5	44
Карбонизат рисовой шелухи	6-7	4-5	55
Карбонизат абрикосовой косточки	8-9	3-4	30
Синтетическая Вата	9-10	2,6	60
Угольный порошок	1-2	0,5	–
Синтезированный технический углерод	4-6	0-1	60
Поролон модифицированный	40	30.7	75
Пенополистирол	10	15	5
Пенополистирол гранулированный + + карбонизат подсолнечной шелухи	25-26	15	50-55
Пенополистирол + + карбонизат рисовой шелухи	10	10	40

Карбонизация поверхности сорбента ПШ сильно влияет и на его водопоглощающую способность. Как показали результаты измерений, с повышением температуры карбонизации водопоглощающая способность сильно уменьшается. Например, если для исходного сорбента ПШ, термоактивированного при 200⁰С, она составляет 34% от его массы, то для карбонизированного образца она не превышает 2,5%. Следовательно, выбирая оптимальные условия карбонизации поверхности сорбента ПШ, можно получить сорбенты с определенным гидрофильно-гидрофобным балансом, что очень важно при их использовании в различных областях.

Результаты экспериментов по нефтепоглощению показали, что при использовании гранулированного материала с закрытой пористой структурой (например, гранулированный пенополистирол) размещение нефти возможно лишь между гранулами в слое сорбента за счет капиллярных сил и олеофильности. При достаточной толщине нефтяной пленки происходит эффективное внедрение нефти в зону порозности, но при контакте слоя с водой начинается также всасывание воды в пространство между гранулами. Жидкость между гранулами удерживается за счет адгезии и капиллярных сил [6, 7].

Результаты приведенные в таблице 1 показывают, что композиции пенополистирол гранулированный + карбонизат подсолнечной шелухи сочетают в себе значительную степень замещения синтетического материала и в то же время показывают и высокие показатели нефтеемкости и возврата нефтепродуктов.

Анализ структурных характеристик и свойств поверхности растительных материалов (РШ, ПШ, АК) позволяет оценить эффективность их использования в процессе очистки водной поверхности от нефтепродуктов. Например, сопоставление таких характеристик для различных видов растительных отходов дает возможность выделить наиболее перспективные материалы.

Данные таблицы 1 показывают, что карбонизаты рисовой шелухи и абрикосовой косточки характеризуются практически одинаковым водопоглощением, но отличаются по показателю нефтепоглощения. Это возможно объяснить различием структуры материалов. Рисовая шелуха имеет ячеистую структуру (рисунок 2).

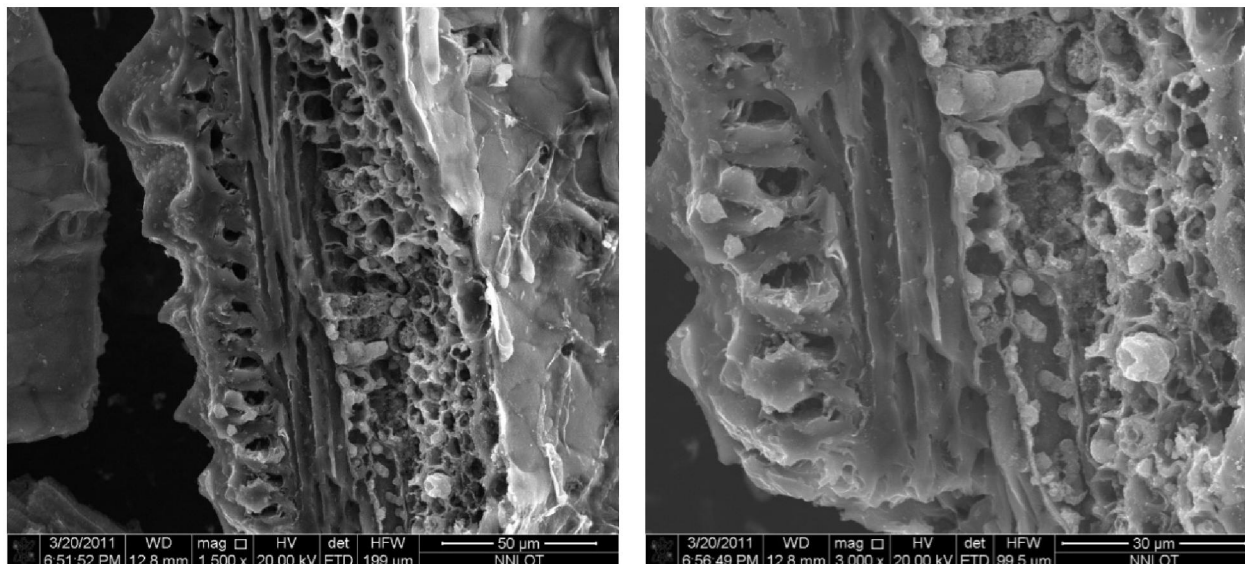


Рисунок 2 – СЭМ снимки рисовой шелухи после термообработки

Однако рисовая шелуха удаляет нефть значительно хуже, чем абрикосовая косточка из-за меньшей пористости и большей плотности. Эти результаты показывают, что поглощение нефти и воды растительными отходами протекает по различным механизмам. Гидрофильность таких материалов приводит к тому, что вода легко сорбируется в структуре материалов, в то время как нефть удерживается на поверхности поглотителя адгезионными силами. Поэтому растительные отходы имеют тенденцию лучше удерживать высоковязкую нефть по сравнению с маловязкой.

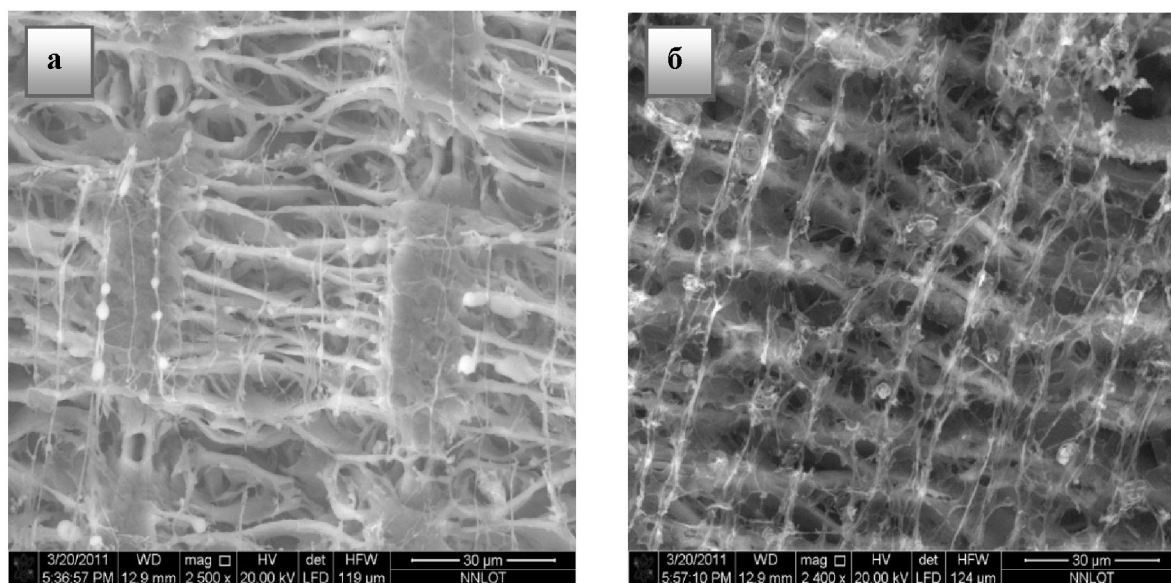


Рисунок 3 – СЭМ снимки углеродно-полистирольного материала с 30% наполнителями рисовой шелухи после термообработки: а – УПКРШ400, б – УПКРШ 700

Нами в данной работе был получен углеродно-пенополистирольный волокнистый материал для сбора нефти и нефтепродуктов, содержащий в качестве наполнителя рисовую шелуху (30 мас.%). Волокна пенополистирола в композите являются армирующей матрицей, в которой достаточно равномерно распределены волокна рисовой шелухи (см. рисунок 3).

Установлено, что значения нефтеемкости углерод-пенополистирольных волокнистых сорбентов с содержанием рисовой шелухи до 35 –40 мас.% превышают нефтеемкость чистого волокна пенополистирола.

Максимальное значение нефтеемкости демонстрирует образец, содержащий 21 % наполнителя рисовой шелухи. Показатели нефтеемкости для всех исследованных образцов углерод-полистирольного волокна уменьшаются с понижением температуры (рисунок 4).

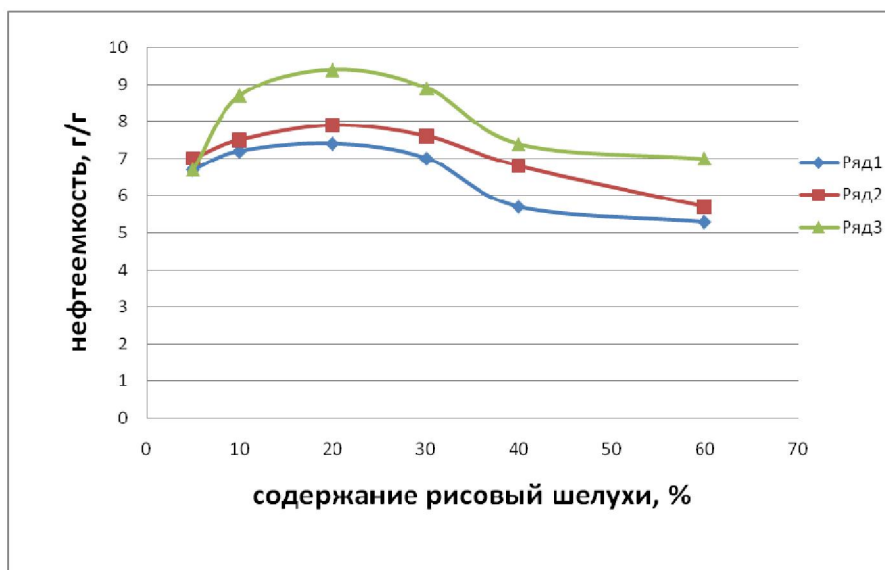


Рисунок 4 – Влияние содержания рисовой шелухи на нефтеемкость УПС при различных температурах: ряд 1 – нефтеемкость УПС при температуре 0 °С, ряд 2 – нефтеемкость УПС при температуре 10 °С, ряд 3 – нефтеемкость УПС при температуре 25°С

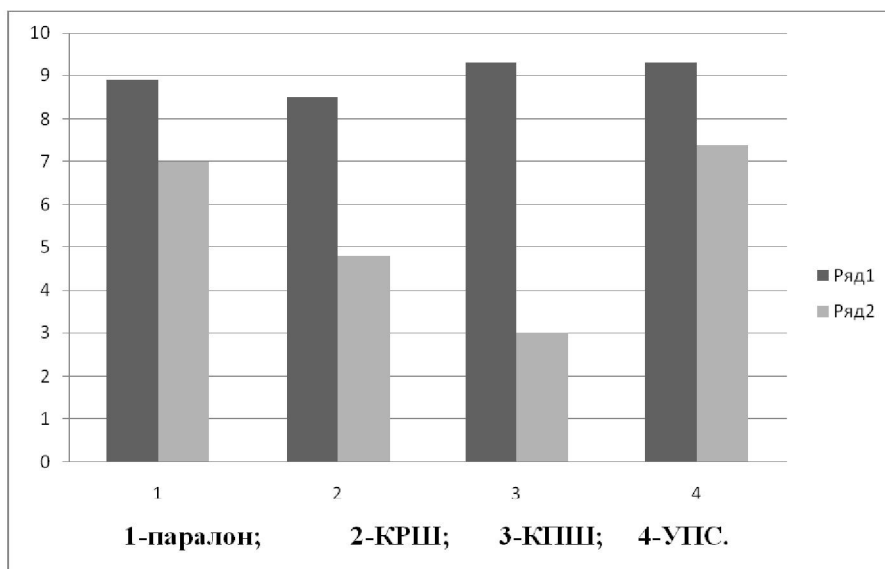


Рисунок 5 – Сравнительные характеристики сорбентов: ряд 1 – собранная нефть при 0 °С, ряд 2 – отжатая нефть при комнатной температуре

Данные рисунка 5 показывают, что по количеству собранной нефти при 0 °С углеродно-полистирольный сорбент (21 % рисовая шелуха) является оптимальным сорбентом имеющая высокую нефтеемкость и высокий процент отжатой нефти по сравнению с поролоном и карбонизатами

рисовой и подсолнечной шелухи. Этот фактор является бесспорным преимуществом в условиях зимнего разлива нефти.

Это можно считать существенной положительной чертой, поскольку нефтеемкость многих известных собирателей при температуре ниже 4 °С уменьшается на порядок [8].

Однако вышеприведенный углеродно-полистирольный сорбент (21 % рисовая шелуха) при температурах ниже 0 °С теряет способности собирать нефть, что связано с высокой вязкостью нефти.

Исследованные сорбенты характеризуются 100 %-й плавучестью на поверхности воды, степень нефтеотдачи при этом не превышает 0,5–1,0 %.

Таким образом, полученный углеродно-полистирольный сорбент (21 % рисовая шелуха) имеет хорошие эксплуатационные характеристики. Отсутствие химических связующих и одностадийность процесса обеспечивают экологическую чистоту технологии получения и относительно низкую себестоимость сорбентов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. – М.; Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 268 с.
- [2] Никонов Т.К., Бурковская Л.Ф., Артамонова Н.А., Челохсаева Л.Г. // Гидролиз и лесохимическая промышленность. – 1990. – Т. 7. – С. 18-19.
- [3] Даришева А. Сорбенты нефтепродуктов для поверхностных вод: со стоянием перспективы. [Электронный ресурс] // БИКИ. – 2004. – № 1. – Режим доступа: <http://www.irea.org.ru>.
- [4] Бельков В.М. Методы глубокой очистки сточных вод от нефтепродуктов. – Наука, 1998. – 225 с.
- [5] Феклистов В.Н., Мелиев Б.У., Антипов В.Н. Разработка технологии очистки водной поверхности от нефтяных загрязнений пенными сорбентами // Трубопроводный транспорт нефти. – 1994. – № 9. – С. 5-7.
- [6] Хлесткин Р.Н., Самойлов Н.А., Шеметов А.В. Ликвидация разливов нефти при помощи синтетических органических сорбентов // Нефтяное хозяйство. – 1999. – № 2. – С. 46-49.
- [7] Самойлов Н.А., Хлесткин Р.Н., Шеметов А.В., Шаммазов А.А. Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. – М.: Химия, 2001. – 189 с.
- [8] Бордунов В.В., Коваль Е.О., Соболев И.А. Полимерные волокнистые сорбенты для сбора нефти // Нефтегазовые технологии. – 2000. – № 6. – С. 30-31.

REFERENCES

- [1] Kamenshikov F.A., Bogomolny E.I. Oil sorbents. M. Izhevsk: Institute of compute science, **2003**, 268 p. (in Russ.).
- [2] T.K.Nikonov, L.F.Burkovskaya, N.A.Artamonova, L.G.Chelohsaeva. Hydrolysis and resin industry, **1990**, Vol. 7, 18-19 (in Russ.).
- [3] Darisheva A. Oil sorbents for surface waters: state of prospect [Electronic resource]. Biki, **2004**, N 1. Access mode: <http://www.irea.org.ru>. (in Russ.).
- [4] Belkov V.M. Methods for deep cleaning of wastewater from oil products, Nauka, **1998**, 225 p. (in Russ.).
- [5] Feklistov V.N., Meliev B.U., Antipiev V.N. Development of technology for purifying water surface from oil pollution with foam sorbents. Pipeline transport of oil, **1994**, N 9, 5-7 (in Russ.).
- [6] Hlestkin P.N., Samoilov N.A., Shemetov A.V. Oil Spill Response using synthetic organic sorbents. Oil industry, **1999**, N 2, 46-49 (in Russ.).
- [7] Samoilov N.A., Hlestkin P.N., Shemetov A.V., Shammazov A.A. Sorption method for remove spill oil and oil products. M.: Chemistry, **2001**, 189 p. (in Russ.).
- [8] Bordunov V.V., Koval E.O., Sobolev I.A. Polymeric fibrous sorbents for oil collection. Oil and gas technologies, **2000**, N 6, 30-31 (in Russ.).

ӨСІМДІК ШИКЗАТЫ НЕГІЗІНДЕГІ СОРБЕНТТЕРДІҢ ФИЗИКО-МЕХАНИКАЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ

Д. А. Байсейтов, М. И. Тулепов, Ж. Арапбаева, Ш. Е. Габдрашова,
Г. А. Есен, Д. А. Жұмабай, К. К. Құдайбергенов, З. А. Мансұров

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: пенополистирол, күріш қауызы, мұнайсыйымдылық, мұнай жұту, су жұту.

Аннотация. Зерттеулер нәтижесі түйіршіктелген пенополистирол + күнбағыс қауызының карбонизаты жақсы синтетикалық материал және біртегізде мұнайсыйымдылығы мен мұнай өнімдері қайтуының жоғары көрсеткіштерін көрсететіндігі анықталды. Құрамында 35-40 %-ға дейін күріш қауызы болатын көміртек-пенополистирол талшықты сорбенттерінің мұнайсыйымдылық мәні пенополистиролдың таза талшығының мұнайсымындылық мәнінен жоғары болатындығын көрсетті. Алынған көміртекті – полистиролды сорбент (21 % күріш қауызы) жақсы эксплуатациялық сипаттамаларға ие. Химиялық байланыстырғыштардың болмауы және процестің бірсақтылығы экологиялық таза технологиялық өнімді және салыстырмалы түрде сорбенттердің төмен бағасын қамтамасыз етеді.

Поступила 03.04.2015г.