

ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЇ НАФТОПРОДУКТІВ ВУГЛЕЦЕВИМИ МАТЕРІАЛАМИ НА ОСНОВІ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

О.В. Кравченко, Д.І. Швець

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
вул. Ген. Наумова 13, 03680 Київ-164; e-mail: dshvets@ispe.kiev.ua*

Досліджено вплив умов карбонізації рослинної сировини на структурно-сорбційні характеристики одержуваних сорбентів. Шляхом низькотемпературної термообробки створено вуглецеві матеріали з підвищеною здатністю до нафтопоглинання.

The effect has been studied of carbonization conditions of vegetative raw material on structural-sorption characteristics of the sorbents obtained. Carbon materials have been designed with increased capacity to oil products due to low-temperature treatment.

Вступ

Одним із перспективних шляхів вирішення проблеми очистки водних поверхонь від забруднення нафтопродуктами є використання сорбційних методів із застосуванням природних та синтетичних сорбентів [1-3]. Враховуючи сучасні вимоги до нафтопоглинаючих сорбентів - екологічність, ефективність, доступність, дешевизну, - можна очікувати, що таким вимогам будуть відповідати сорбенти на основі рослинної сировини, а саме відходи сільськогосподарської діяльності, деревообробної промисловості, листя дерев.

У цій роботі представлено результати досліджень процесів піролізу рослинної сировини, та дані, що характеризують нафтопоглинальну ефективність одержуваних сорбентів.

Експериментальна частина

У роботі використано рослинну сировину різного типу: деревну тирсу сосни, берези, горіха; солома, яка залишається після збору врожаю зернових культур; листя тополі, клена, горіха. Як рідкий нафтопродукт було використано сиру нафту родовищ України ГОСТ 9965-62 та машинне мастило ГОСТ 20799-75.

Сорбційний об'єм пор матеріалів визначали екдикаторним методом за сорбцією парів бензолу та води. Сорбційну ємність визначали ваговим способом, за різницею мас насиченого і вихідного сорбента. Плаучість визначали за кількістю сорбента, яка залишається на поверхні через певний час. Статичну обмінну ємність (СОЄ) визначали шляхом струшування наважки сорбента з певним об'ємом NaOH з наступним титруванням розчином HCl.

Спектри ЕПР реєстрували на радіоспектрометрі PE-1306-M. Як стандарт використовували дифенілпікрилгідразин. ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі SPECTORD M80. Ренгенофазовий аналіз виконувався на рентгенівському дифрактометрі ДРОМ-УМ-1 з фільтрованим $CoK\alpha$ -випромінюванням. Наявність терпенів на поверхні вуглецевих матеріалів визначали шляхом окиснення $KMnO_4$ до гліколю.

Результати та їхнє обговорення

Термообробку подрібненої рослинної сировини здійснювали в інтервалі температур 250-500°C протягом 1-15 хв. Перш за все було вивчено вплив умов карбонізації рослинної сировини різної природи на структурно-сорбційні характеристики матеріалів.

Таблиця 1. Структурно-сорбційні характеристики вихідних матеріалів із рослинної сировини різного типу

Показник	Тирса			Солома	Листя
	сосни	горіха	берези		
Нафтоємність, г/г	2,2	1,8	1,4	1,2	0,8
V_s (C ₆ H ₆), см ³ /г	0,06	0,02	0,02	0,02	0,01
V_s (H ₂ O), см ³ /г	0,09	0,04	0,03	0,03	0,03
СО ₂ , мг-екв/г	2,3	1,6	1,4	0,2	0,1

Таблиця 2. Структурно-сорбційні характеристики матеріалів із рослинної сировини, одержаних при оптимальних умовах карбонізації

Показник	Тирса			Солома	Листя
	сосни	горіха	берези		
Нафтоємність, г/г	11,0	5,3	4,4	4,1	2,8
V_s (C ₆ H ₆), см ³ /г	0,09	0,05	0,04	0,04	0,02
V_s (H ₂ O), см ³ /г	0,12	0,09	0,07	0,07	0,04
СО ₂ , мг-екв/г	3,5	2,2	2,0	0,4	0,3

Порівнюючи поглинальну здатність вихідних та карбонізованих матеріалів, можна сказати, що в результаті карбонізації вона збільшується в 3-5 разів. Об'єм сорбційних пор за бензолом та водою збільшується в 1,5-2 рази. Для одержання вуглецевих карбоніватів використання соснової тирси найбільш бажане, оскільки дозволяє збільшити сорбційну ємність щодо нафти в 2-3 рази, порівняно з карбонізатами з інших дерев, соломи та листя.

Дослідження карбоніватів із тирси різних фракцій, одержаних в однакових умовах карбонізації, показало, що використання як сировини тирси з розміром частинок 1-3 мм є оптимальним, оскільки сорбенти з дрібних (менше 0,5 мм) фракцій та карбонізати з тирси з розміром фракцій понад 5 мм мають значення сорбційної ємності на 20-40% нижче.

Визначено також плавучість карбоніватів, одержаних в різних умовах термообробки. Максимальну плавучість (рис. 1) мають зразки з температурою карбонізації 300-310°C (час обробки 8-10 хв.).

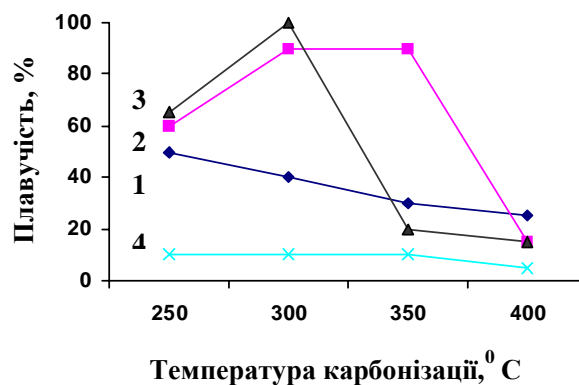


Рис. 1. Залежність плавучості карбонізату з тирси сосни від температури карбонізації при її тривалості 3 (1), 5 (2), 10 (3) та 15 хв. (4).

Встановлено, що кожній температурі карбонізації відповідає оптимальне значення її тривалості, при якому сорбційна ємність досягає максимальної величини. З рис. 2 видно, що оптимальними параметрами карбонізації є температура 300–310°C та час 8-10 хв.

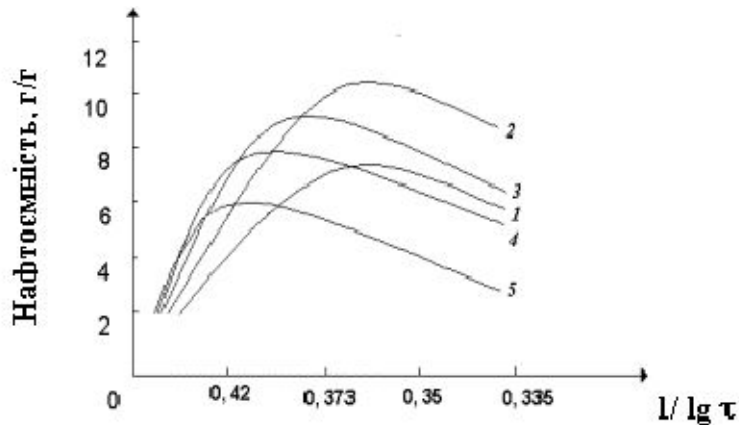


Рис. 2. Залежність сорбційної ємності карбонізату соснової тирси від часу карбонізації при 250 (1), 300 (2), 350 (3), 400 (4) та 450°C (5).

Як відомо [4], СОЕ ефективних сорбційних матеріалів досягає 2-3 мг-екв/г. Високу сорбційну здатність визначає наявність кисеньвмісних функціональних груп – карбоксильних та фенольних.

Таблиця 3. Вміст протоногенних груп в карбонізатах із рослинної сировини

Сировина	СОЕ, мг-екв/г	Функціональні групи, мг-екв/г		
		карбоксильні		фенольні
		сильнокислотні	слабокислотні	
Листя	0,3	0,05	0,1	0,15
Солома	0,4	0,15	0,1	0,15
Тирса сосни	3,5	3,3	-	0,9
Тирса горіха	2,2	1,2	1,0	-
Тирса берези	2,0	0,8	0,4	0,8

Порівняння експериментальних даних дозволяє припустити, що, враховуючи природу вихідної сировини, в процесі низькотемпературної карбонізації на поверхні наявні недоокиснені форми вуглеводневих сполук.

За допомогою ЕПР-спектроскопічних досліджень правомірність даних припущень була підтверджена. Як видно з рис. 3, по-перше, на відміну від загальноприйнятих уявлень про лінійний характер зміни інтенсивності сигналів ЕПР в залежності від температури термообробки, виявилось, що при низькотемпературній карбонізації спостерігається інтенсивне зростання сигналу ЕПР в інтервалі 300-350°C. По-друге, спочатку спостерігається зміна ширини (падіння до $\Delta H=4$ Гс) сигналів ЕПР, яка корелює з характером втрати маси зразків в даному температурному інтервалі. По-третє, при подальшому зростанні температури на кривій після проходження максимуму спостерігається зміна ширини сигналів ЕПР (подальше звуження до $\Delta H=3$ Гс). Одержані дані свідчать про перебіг при низькотемпературній карбонізації складних перетворень.

Існування на поверхні вуглецевих карбонікатів активних гетероструктур органічного типу підтверджено також даними ІЧ-спектроскопії (рис. 4): найбільш істотні зміни спостерігаються в області поглинання $1880-1650\text{ см}^{-1}$, яка може бути віднесена до коливань поверхневих структур.

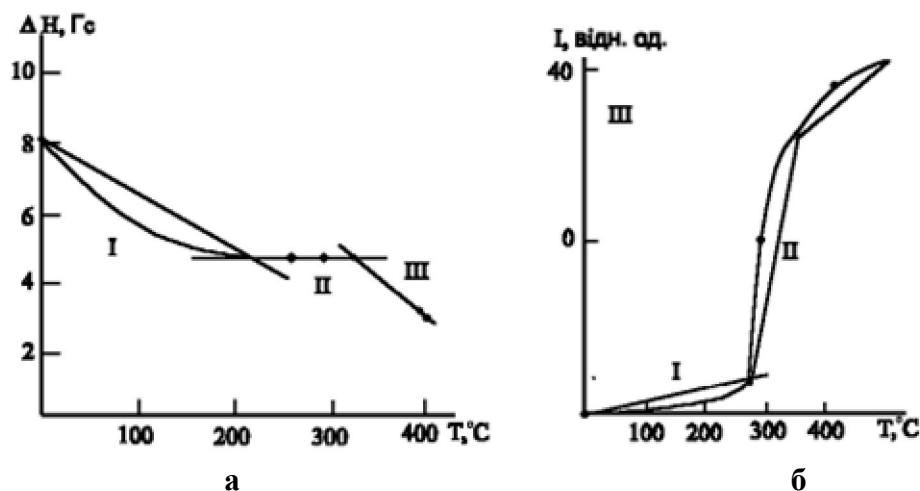


Рис. 3. Залежність ширини (а) та інтенсивності (б) сигналів ЕПР вуглецевих матеріалів (тирси сосни) від температури карбонізації: I - температурна зона, в якій відбувається десорбція фізично адсорбованої води; II - проміжна зона, в якій закінчується видалення води і починається видалення органічних сполук; III - зона, в якій відбувається видалення органічних фракцій.

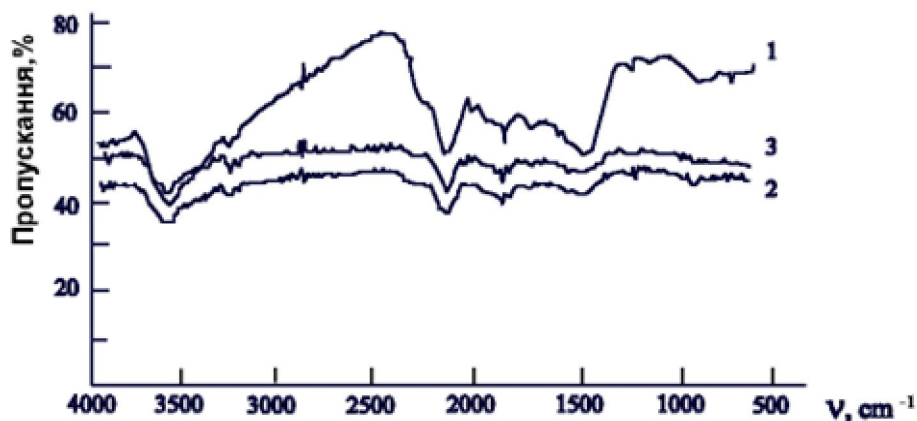


Рис. 4. ІЧ спектри мішаних вуглецевих сорбентів: 1 – вуглецевий сорбент, 2,3 - вуглецевий сорбент – графіт у співвідношенні (80:20), (50:50) відповідно.

Аномальність була знайдена також і в дифрактограмах (рис. 5), а саме наявність двохплечевого гало, характерного для целюлози з максимумами 5,52 і 3,97Å. При термічній обробці соснової тирси інтенсивність гало, характерного для целюлози, закономірно зменшується і зникає (зразок 4).

Формування в процесі карбонізації широкого спектру структур (активних парамагнітних центрів, різних функціональних груп, а також недоокиснених органічних фрагментів, наприклад, сполук терпенового типу) свідчить про перебіг в цих умовах одночасно багатьох процесів. Зроблено спробу ідентифікації поверхневих органічних сполук за припущення, що одним з можливих типів органічних сполук можуть бути недоокиснені форми вуглеводнів, а саме терпенові сполуки, які містяться в вихідній сировині. Результати аналізів показують, що на поверхні вуглецевих матеріалів є циклічні вуглеводні, а саме терпени, наприклад, типу

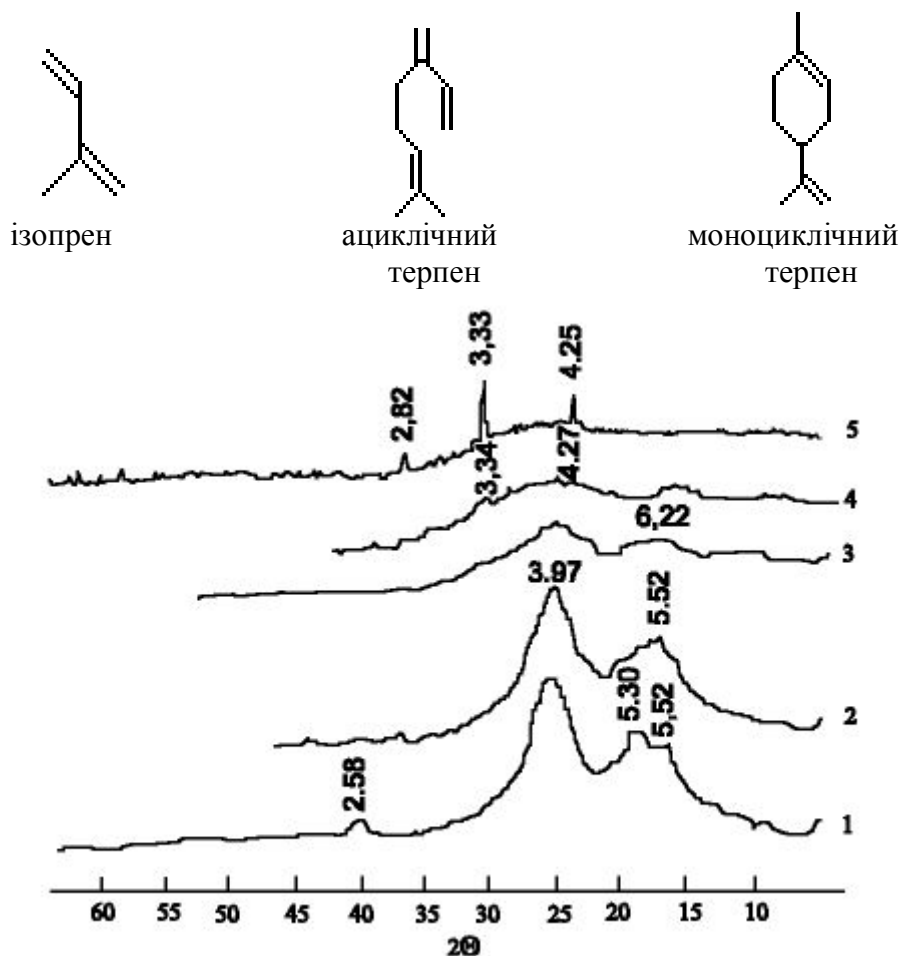


Рис. 5. Рентгенівські дифрактограми вуглецевих матеріалів в залежності від умов термообробки: 1 - вихідний матеріал; 2 - 350°C, 5 хв; 3 - 350°C, 7 хв; 4 - 350°C, 25 хв; 5 - 600°C, 10 хв.

Висновки

Запропоновано метод одержання вуглецевих матеріалів на основі рослинної сировини в низькотемпературному режимі обробки. Визначено основні параметри процесу одержання вуглецевих матеріалів. Оптимальні структурно-сорбційні характеристики досягаються при використанні як сировини тирси сосни. Вуглецеві матеріали, одержані при низькотемпературній обробці, ефективно сорбують нафтопродукти.

Література

1. Запольский А.К., Мешкова-Клименко Н.А., Астрелин И.М., Брык М.Т., Гвоздяк П.И., Князькова Т.В. Физико-химические основы технологии очистки сточных вод. - Киев: Либра, 2000. – 552 с.
2. Швец Д.И., Кравченко О.В., Опенько Н.М., Ситкарев Г.Т. Углеродные сорбенты растительного происхождения для очистки воды от нефти // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. - № 4. - С.29-32.
3. Холлоуэй М. Синтетические сорбенты // В мире науки. – 1991. - № 12. - С.73.
4. Торгашиа М.М. Получение окисленных углей из лесосечных отходов лиственницы сибирской: автореф. дис. ...канд. тех. наук. – Рига, 1984. – 25 с.