

УДК 661.686:543

О.А. Тертышный, канд. техн. наук, доц.,
Е.В. Тертышная, канд. техн. наук, доц.,
Д.В. Гура, магистр,
Укр. гос. хим.-технол. ун-т, г. Днепропетровск

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ КАРБОНИЗАЦИЕЙ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

О.О. Тертышний, О.В. Тертышина, Д.В. Гура. Одержання сорбентів карбонізацією рисового лушпиння для очищення води від нафтопродуктів. Досліджено процес карбонізації рисового лушпиння з метою одержання адсорбента для очищення води від нафтопродуктів. Визначено основні технічні характеристики адсорбенту.

Ключові слова: рисове лушпиння, карбонізація, адсорбент, нафтопродукти.

О.А. Тертышный, Е.В. Тертышная, Д.В. Гура. Получение сорбентов карбонизацией рисовой шелухи для очистки воды от нефтепродуктов. Исследован процесс карбонизации рисовой шелухи с целью получения адсорбента для очистки воды от нефтепродуктов. Определены основные технические характеристики адсорбента.

Ключевые слова: рисовая шелуха, карбонизация, адсорбент, нефтепродукты.

О.А. Tertyshny, E.V. Tertyshnaya, D.V. Hura. Production of sorbents through the carbonation of rice husk for water purification from oil products. The process of carbonization of rice husk to produce an adsorbent for water purification from oil products has been investigated. The main technical characteristics of the adsorbent have been identified.

Keywords: rice husk, carbonization, adsorbent, oil products.

В связи с накоплением опасных экологических диспропорций важным вопросом становится разработка и осуществление таких эколого-технологических инноваций, которые позволяют рационализировать возможности и ресурсы, ориентируясь на необходимый результат.

К наиболее распространенным веществам, загрязняющим природные воды, относятся нефть и нефтепродукты.

Кроме глобального загрязнения морей и океанов значительные количества нефтепродуктов попадают во внутренние водоисточники.

В связи с этим особенно остро стоит вопрос создания эффективных материалов — сорбентов для очистки воды от плавающей нефти и нефтепродуктов. В мире разработано более 200 видов сорбентов из различных видов сырья, которые отличаются как по способам получения, так и по особенностям применения. Разработка технологий получения сорбентов для сбора нефтепродуктов из гидросферы на основе использования отходов сельского хозяйства и промышленности может быть экономически и технологически оправданным направлением. В рисосеющих регионах ежегодно скапливаются сотни тысяч тонн рисовой шелухи, которая создает серьезные проблемы с ее утилизацией.

Рисовая шелуха (РШ) по своей природе состоит из ряда органических соединений, основными из которых являются целлюлоза и лигнин, и минеральной части, которую представляет кремнезем. По химическому составу в РШ содержится более 35 %мас. углерода и около 20 %мас. диоксида кремния.

Исходя из состава РШ, она может быть дешевым возобновляемым сырьем для получения аморфного диоксида кремния, карбида кремния, а также углеродсодержащих сорбентов [1, 2].

Рассматривая данные термодинамических расчетов для условий термообработки РШ в атмосфере продуктов термолитиза (рис. 1), можно сделать вывод, что в равновесных составах реакционной системы, соответствующей среднему элементному составу РШ в температурном интервале 300...1700 К, содержатся в конденсированном состоянии углерод и диоксид кремния. Это свидетельствует о возможности модификации их структуры в этом температурном интервале и получения композиционных материалов путем простой карбонизации.

Образцы, карбонизированные при различных температурах (300...500 °С), визуально отличаются от образцов карбонизированных при более высоких температурах, имея скорее темно-бурую, чем черную окраску. Из этого следует, что процесс карбонизации до температуры 500 °С проходит не полностью.

Установлено, что удельная поверхность карбонизированной РШ возрастает с увеличением температуры процесса и достигает максимума в 150 м²/г при температуре 700 °С, а затем снижается.

РШ в своем составе содержит полисахариды и минеральную часть. В ходе процесса карбонизации можно ожидать изменения кристалличности веществ, т.е. их структуры.

При температуре карбонизации выше 750 °С аморфный диоксид кремния переходит в кристобалит. Более сложные превращения претерпевает углеводная часть сырья [3, 4]. Так карбонизация целлюлозы протекает в четыре стадии.

В ходе первой стадии при 25...150 °С происходит десорбция влаги с поверхности, и возможна дегидратация за счет образования воды из гидроксильных и водородных групп.

Вторая стадия протекает в интервале температур 150...240 °С и сопровождается внутримолекулярной деструкцией. Интервал температур 240...400 °С соответствует третьей стадии карбонизации. В данном интервале температур протекают процессы деструкции макромолекул, что приводит к распаду исходных полимеров на отдельные кольца и образованию фрагментов C₄(—CH=CH—CH=CH—) одновременно с деполимеризацией, что повышает выход летучих смолистых веществ и уменьшает конечное содержание углерода.

Основными процессами четвертой стадии (400...700 °С) является ароматизация с выделением водорода и конденсацией фрагментов C₄ в “углеродный полимер”.

Закономерно предположить, что при получении сорбентов карбонизацию РШ целесообразно вести в интервале 400...700 °С.

Влияние температуры карбонизации РШ на сорбционную способность исследовалось на образцах нефти, имеющую плотность 948 кг/м³ при 20 °С, методом погружения образцов сорбента в нефть.

Экспериментальные результаты представлены на рис. 2.

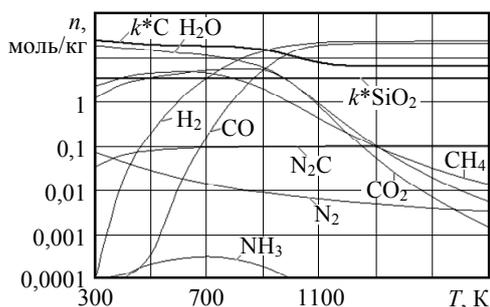


Рис. 1. Температурная зависимость равновесного состава при термообработке РШ в атмосфере продуктов термолитиза

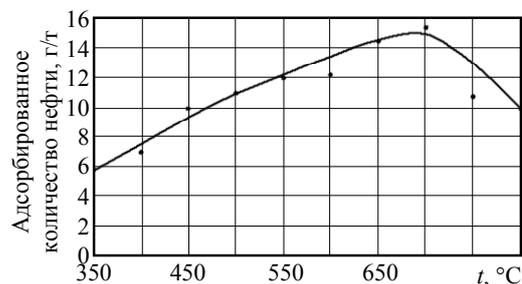


Рис. 2. Зависимость сорбционной способности сорбента на основе РШ от температуры карбонизации

Лучшие сорбционные свойства показали образцы, полученные при температуре 700 °С. Процесс карбонизации длился 90 мин. Сорбционные характеристики нефтесорбента, полученного при температуре 700 °С, изучались в динамических условиях путем фильтрации модельных смесей нефтепродуктов с водой через неподвижный слой адсорбента.

Адсорбционную колонку наполняли адсорбентом, затем сверху вниз самотеком пропускали загрязненную воду объемом 1000 мл с известной концентрацией нефтепродуктов. Остаточную концентрацию нефтепродуктов в последних 100 мл фильтрата определяли фотометрическим методом (см. таблицу).

Исследовалось влияние временных характеристик на сорбционные способности карбонизированной при 700 °С РШ. Установлено, что процесс адсорбции состоит из двух фаз: быстрой и медленной. Большая часть нефтепродуктов (около 85 %) поглощается в течение первых 5 мин. На втором этапе, который длится около 60 мин, идет медленный процесс до достижения равновесия. Первоначальный высокий уровень нефтепоглощения связан с наличием в большом количестве макропор. Это также объясняется адсорбцией на поверхности частиц с последующим проникновением во внутренние микропоры.

Результаты испытаний сорбентов на основе РШ

Загрязнитель воды	Масса сорбента, г	Концентрация загрязнителя в воде, г/л		Степень очистки, %
Мазут М-Z	2,5	10	0,002	99,0
Дизтопливо	2	12	1,1	90,8
Нефть	1,8	9	0,025	99,0

К важным экспериментальным характеристикам адсорбента нефтепродуктов, естественно, относятся плавучесть и водопоглощение, которые при сборе нефтепродуктов на водных поверхностях имеют существенное значение.

Для сорбентов растительного происхождения характерно высокое водопоглощение в силу их природы, однако оно может снижаться при гидрофобизации поверхности в результате термообработки. Сорбенты должны обладать плавучестью, причем запаса плавучести должно хватать на завершение всех операций по очистке поверхности и сбору отработанного сорбента.

Дисперсные нефтесорбенты отличаются меньшим водопоглощением, чем гранулированные, что связано с большей гидрофобизацией поверхности шелухи смолистыми продуктами разложения целлюлозы и лигнина, выделяющимися при высокотемпературном пиролизе сырья. Результаты исследования адсорбции воды показали, что до 500 °С этот показатель растет, а затем постепенно уменьшается. Увеличение времени карбонизации также уменьшает адсорбцию воды, что связано с гидрофобизацией поверхности шелухи смолистыми продуктами разложения целлюлозы и лигнина. Образцы карбонизированной РШ при 700 °С демонстрировали 90...95 %-ную плавучесть после поглощения нефти в течение 24 ч, что является необходимым требованием для нефтяных сорбентов.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что сорбенты из РШ, полученные путем карбонизации, обладают высокой адсорбционной емкостью по нефти и нефтепродуктам, плавучестью, низким водопоглощением.

Карбонизацию целесообразно проводить в интервале температур 650...700 °С.

Литература

1. Сорока, П.И. Физико-химические основы процесса получения диоксида кремния из рисовой шелухи / П.И. Сорока и др. // Вестник нац. техн. ун-та "ХПИ". — 2010. — № 10. — С. 124 — 134.

2. Сорока, П.И. Определение технологических параметров процессов получения кремнийсодержащих соединений из отходов рисового производства / П.И. Сорока и др. // Наук. праці ОНАХТ. — 2011. — № 39. — С. 219 — 226.
3. Махорин, К.Е. Физико-химические характеристики углеродных сорбентов / К.Е. Махорин, И.Я. Пищай // Деминализация воды. — 1996. — № 2. — С. 74 — 83.
4. Фиалков, А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков // М.: Аспект пресс. — 1997. — 718 с.

References

1. Soroka, P.I. Fiziko-khimicheskie osnovy protsessa polucheniya dioksida kremniya iz risovoy shelukhi [Physical and chemical bases of the process for obtaining silicon dioxide from rice husk] // Vestnik nats. tekhn. un-ta "HPI" [Herald of the Nat. Tech. Univ. "KhPI"]. — 2010. — #10. — pp. 124 — 134.
2. Soroka, P.I. Opredelenie tekhnologicheskikh parametrov protsessov polucheniya kremniy-soderzhashchikh soedineniy iz otkhodov risovogo proizvodstva [Determining technological parameters of the processes for obtaining siliceous compounds from rice waste production] // Nauk. pratsi ONAKhT [Proc. of ONAFT]. — 2011. — #39. — pp. 219 — 226.
3. Makhorin, K.E. Fiziko-khimicheskie kharakteristiki uglerodnykh sorbentov [Physical and chemical characteristics of carbon sorbents] // [Demineralization of water]. — 1996. — #2. — pp. 74 — 83.
4. Fialkov, A.S. Uglerod. Mezhsloevye soedineniya i kompozity na ego osnove [Carbon. The interlayer compounds and composites based on it] / A.S Fialkov // Moscow, 1997. — 718 p.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Укр. гос. хим.-технол. ун-та Верещак В.Г.

Поступила в редакцию 8 октября 2013 г.