

УДК:661.686.543

## ОДЕРЖАННЯ АДСОРБЕНТІВ НАФТОПРОДУКТІВ КАРБОНІЗАЦІЄЮ ВІДХОДІВ РИСОВОГО ВИРОБНИЦТВА

Тертишний О.О., канд. техн. наук, доцент  
Тертишна О.В., канд. техн. наук, доцент  
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,  
м. Дніпропетровськ

*Досліджений процес карбонізації рисового лушпиння з метою отримання адсорбенту для очищення води від нафтопродуктів. Визначені основні технічні характеристики адсорбенту.*

*As alternative filler materials for elastomers based on particulate and carbonized rice husk were suggested. Their influence on the technological characteristics of the rubber compounds has been studied.*

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

**Постановка проблеми.** У зв'язку з накопиченням небезпечних екологічних диспропорцій важливим питанням стає розробка і здійснення таких еколого-технологічних інновацій, які дозволяють раціоналізувати можливості і ресурси, орієнтуючись на необхідний результат.

До найбільш поширених речовин, що забруднюють природні води, відносяться нафта і нафтопродукти. Окрім глобального забруднення морів і океанів значні кількості нафтопродуктів потрапляють у внутрішні вододжерела. У зв'язку з цим, особливо гостро стоїть питання про створення ефективних матеріалів - сорбентів для очищення води від плаваючої нафти і нафтопродуктів.

Нині у світі розроблені більше 200 видів сорбентів з різних видів сировини, які відрізняються як по способах отримання, так і по особливостях застосування.

Увага дослідників постійно приваблює ідея створення вуглецевих матеріалів різного призначення з вуглецьвмісних відходів, зокрема рослинного походження. Доступним і дешевим в цьому плані сировинним джерелом вважається багатотоннажні відходи переробки рису - рисове лушпиння(РЛ).

У рисосіючих регіонах щорічно скупчуються сотні тисяч тонн рисового лушпиння, яке створює серйозні проблеми з їх утилізацією. Рисове лушпиння (РЛ) за своєю природою складається з ряду органічних сполук основними з яких являються целюлоза і лігнін і мінеральна частина, яку представляє кремнезем. По хімічному складу в РЛ міститься більше 35 % мас. вуглецю і близько 20 %мас. діоксиду кремнію.

Виходячи із складу РЛ, вона може бути дешевою поновлюваною сировиною для отримання аморфного діоксиду кремнію, карбїду кремнію, а також для отримання вуглецьвмісних сорбентів [1- 3].

**Мета роботи.** Розробка технологій отримання сорбентів для збору нафтопродуктів з гідросфери на основі використання відходів сільського господарства і промисловості.

**Результати та обговорення.** Якщо проаналізувати дані термодинамічних розрахунків для умов термообробки РЛ в атмосфері продуктів термолізу (рис.1), можна зробити висновок, що в рівноважних складах реакційної системи що відповідає середньому елементному складу РЛ, в температурному інтервалі 300 - 1700 К, міститься в конденсованому стані вуглець і діоксид кремнію. Це свідчить про можливість модифікації їх структури в цьому температурному інтервалі і отримання композиційних матеріалів шляхом простої карбонізації.

Зразки карбонізовані при різних температурах (300 – 500 °С), візуально відрізняються від зразків, які пройшли термообробку при більш високих температурах, при цьому мають швидше темно-буре, ніж чорне забарвлення. З цього виходить, що процес карбонізації до температури 500°С проходить не повністю.

Встановлено, що питома поверхня карбонізованої РЛ зростає зі збільшенням температури процесу і досягає максимуму в 150 м<sup>2</sup>/г при температурі 700 °С, а потім зменшується.

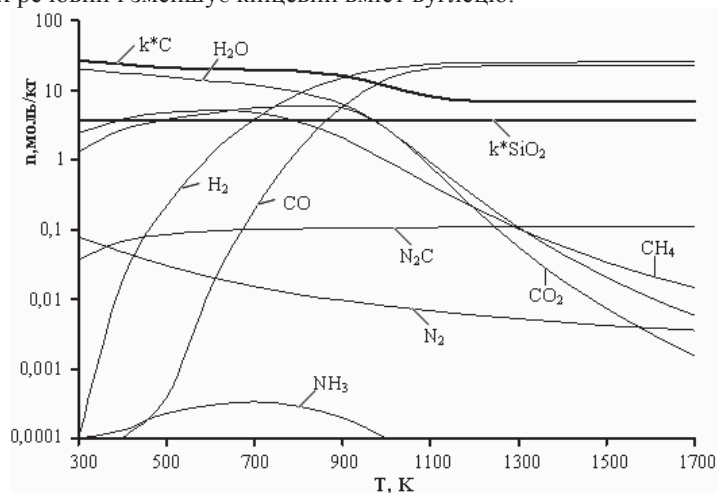
РЛ у своєму складі містить полісахариди і мінеральну частину. В ході процесу карбонізації можна чекати зміни кристалічності речовин, тобто їх структури.

При температурі карбонізації вище 750 °С аморфний діоксид кремнію переходить в кристобаліт. Складніші перетворення зазнає вуглеводна частина сировини [4, 5]. Так карбонізація целюлози протікає в чотири стадії.

В ході першої стадії(25 – 150 °С) відбувається десорбція вологи з поверхні, дегідратація за рахунок утворення води з гідроксильних і водневих груп, а також зростання локальної впорядкованості взаємного розміщення молекул. Процеси, що протікають на цій стадії, зворотні.

Друга стадія протікає в інтервалі температур 150-240 °С і супроводжується внутрішньомолекулярною деструкцією з утворенням зв'язків  $-C=O$  і  $-C=C-$ .

Інтервал температур 240 – 400°С відповідає третій стадії карбонізації. У цьому інтервалі температур протікають процеси деструкції макромолекул, що призводить до розпаду початкових полімерів на окремі кільця і утворення фрагментів  $C_4(-CH=CH-CH=CH-)$  одночасно з деполімеризацією, що підвищує вихід летких смолистих речовин і зменшує кінцевий вміст вуглецю.



**Рис. 1 – Температурна залежність рівноважного складу при термообробці РЛ в атмосфері продуктів термолізу**

Основними процесами четвертої стадії (400–700 °С) є ароматизація з виділенням водню і конденсацією фрагментів  $C_4$  в "вуглецевий полімер". Конденсація фрагментів  $C_4$  може приходити по "подовжній" і "поперечній" схемах.

У разі "подовжньої" схеми фрагменти  $C_4$  стикуються у формі ланцюгового полімеру. Зв'язування сусідніх ланцюгів призводить до утворення графітоподібних шарів. При "поперечній" полімеризації кожен фрагмент стикується зі своєю копією з утворенням вуглецевого ланцюга, що росте в поперечному напрямку. Взаємодія сусідніх ланцюгів породжує утворення шарів.

Закономірно припустити, що протікання процесів карбонізації РЛ набагато складніше і може відрізнятися як по складу продуктів, що містяться в карбонізованому зразку, так і за структурними характеристиками карбонізату. Проте, результати елементного аналізу і динаміка зміни маси зразка в ході термолізу свідчать, що процес карбонізації РЛ вписується в подібну схему.

Виходячи з розглянутого механізму карбонізації РЛ, сорбент доцільно одержувати в інтервалі 400 – 700 °С., в припущенні, що полімеризація вуглецю не закінчена.

Зразки адсорбента готували прокалкою попередньо подрібненого до середнього розміру часток 200 мкм РЛ протягом 90 хвилин в атмосфері продуктів термолізу. Вивчалась активність зразків синтезованих при різних температурах термолізу від 400 °С до 750 °С з кроком 50 градусів.

Вплив температури карбонізації РЛ на сорбційну здатність досліджували на зразках нафти з густиною 968 кг/м<sup>3</sup> при 20 °С методом занурення зразків адсорбента в нафту.

Експериментальні результати представлені на рис. 2.

Кращі сорбційні властивості показали зразки, отримані при температурі 700 °С. Процес карбонізації тривав 90 хвилин. Сорбційні характеристики нафтосорбенту отриманого при температурі 700 °С вивчали в динамічних умовах шляхом фільтрації модельних сумішей нафтопродуктів з водою через нерухомий шар адсорбенту.

Адсорбційну колонку наповнювали адсорбентом, потім зверху вниз самопливом пропускали забруднену воду об'ємом 1000 мл з відомою концентрацією нафтопродуктів. Залишкову концентрацію нафтопродуктів в останніх 100 мл фільтрату визначали фотометричним методом. Результати експериментів представлені в таблиці 1.

Досліджувався вплив часових характеристик на сорбційні здібності карбонізованого при 700 °С РЛ. Встановлено, що процес адсорбції складається з двох фаз: швидкої і повільної.

Більша частина нафтопродуктів (близько 85 %) поглинається впродовж перших 5 хв. На другому етапі, який триває близько 60 хв. йде повільний процес до досягнення рівноваги. Первинний високий рівень нафтопоглинання пов'язаний з наявністю великої кількості макропор. Це також пояснюється адсорбцією на поверхні часток, з подальшим проникненням у внутрішні мікропори.

До важливих експериментальних характеристик адсорбенту нафтопродуктів, природно, відносяться плавучість і водопоглинання, які при зборі нафтопродуктів на водних поверхнях мають істотне значення.

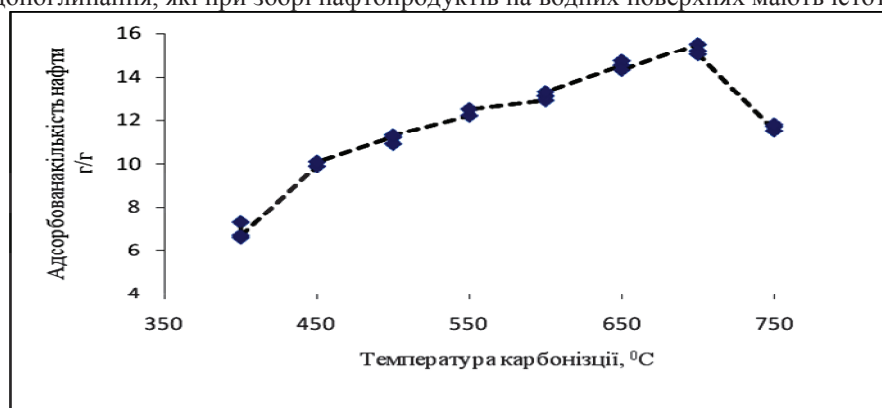


Рис. 2 – Залежність сорбційної здатності адсорбенту на основі РЛ від температури карбонізації

Для сорбентів рослинного походження характерне високе водопоглинання в силу їх природи, проте воно може знижуватися при гідрофобізації поверхні в результаті термообробки. Сорбенти повинні мати плавучість, причому запасу плавучості повинно вистачати на завершення усіх операцій по очищенню поверхні і збору відпрацьованого сорбенту.

Таблиця 1 – Результати випробувань сорбентів на основі РЛ

Забруднювач води	Маса сорбенту, г	Концентрація забруднювача у воді, г/л		Ступінь очищення, %
Мазут М-Z	2,5	10	0,002	99,0
Дизпаливо	2	12	1,1	90,8
Нафта	1,8	9	0,025	99,0

Дисперсні нафтосорбенти відрізняються меншим водопоглинанням, ніж гранульовані, що пов'язане з більшою гідрофобізацією поверхні лушпиння смолистими продуктами розкладання целюлози і лігніну, що виділяються при високотемпературному піролізі сировини. Результати дослідження адсорбції води показали, що для карбонізату, який одержано при температурах до 500°C, цей показник росте, а потім поступово зменшується. Збільшення часу карбонізації також зменшує адсорбцію води, що пов'язано з гідрофобізацією поверхні лушпиння смолистими продуктами розкладання целюлози і лігніну.

Зразки РЛ карбонізовані при 700°C демонстрували 90 -95 %-ну плавучість після поглинання нафти впродовж 24 годин, що є необхідною вимогою для нафтових сорбентів.

#### Висновки

На підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що відходи рисового виробництва є перспективним сировинним матеріалом для одержання адсорбентів.

Сорбенти з РЛ, отримані шляхом карбонізації, мають високу адсорбційну активність по відношенню до нафти і нафтопродуктів, добру плавучість і низьке водопоглинання.

Карбонізацію доцільно проводити в інтервалі температур 650 -700°C

Додатково необхідно розробити та дослідити способи активації адсорбентів.

#### Література

1. Сорока, П.И. Физико-химические основы процесса получения диоксида кремния из рисовой шелухи [Текст] / 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 [Текст] / П.И. Сорока и др. // Наук. праці ОНАХТ. – 2011. – №39. – С. 219 –226
3. Тертышный, О.А. Получение сорбентов карбонизацией рисовой шелухи для очистки воды от нефтепродуктов [Текст] / О.А. Тертышный и др. // Праці Одеського політехнічного університету. – 2013. – Вип.3(42). – С. 306 –309
4. Махорин, К.Е. Физико-химические характеристики углеродных сорбентов [Текст] / К. Е. Махорин, И. Я. Пищай // Деминерализация воды. – 1996. – № 2. – С. 74 – 83
5. Фиалков, А. С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе [Текст] / А. С. Фиалков // М.: Аспект пресс. – 1997. – 718 с.