



УДК 544.723:665.61

ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕСОРБЕНТОВ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО СЫРЬЯ

Е. С. Свешникова



Свешникова Елена Станиславовна, кандидат технических наук, доцент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, elena-sveshnikova@yandex.ru

Предложен способ получения перспективного целлюлозосодержащего нефтесорбента на основе оболочки гречихи и оболочки проса, предполагающий его модификацию структурирующими полимер соединениями, с последующей термообработкой. Данные методы модификации способствуют созданию углеродных структур с заданной пористостью, а также повышению выхода карбонизованных структур после термообработки. Исследованы сорбционные свойства материалов, полученных на основе модифицированного растительного сырья. Показано, что температура и время выдерживания при термообработке влияют на размер частиц, площадь поверхности, объем и радиус пор. Наиболее развитая поверхность и более высокая сорбционная способность достигается при температуре 350–450 °С и при времени термообработки 1–2 минуты (4,7 г/г для оболочки гречихи и 6,0 г/г для оболочки проса по отработанному моторному маслу; и 4,3 г/г для оболочки гречихи и 5,0 г/г для оболочки по нефти). Полученные сорбенты имеют хороший запас плавучести (~20 дней), что очень важно при использовании материалов для сбора нефтепродуктов с поверхности воды. Доказана возможность использования оболочки гречихи и проса в качестве эффективного сорбента нефти и нефтепродуктов.

Ключевые слова: физическая и химическая модификация, оболочка обмолота проса, оболочка обмолота гречихи, параметры, структурные показатели, нефтеемкость, плавучесть, свойства.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-390-392>

Разработка инновационных технологий комплексной переработки растительных и минеральных ресурсов позволяет использовать исходное сырье для создания функциональных материалов.

На сегодняшний день самое широкое применение в различных областях промышленности находят углеродные материалы. Для их промышленного изготовления используются различные целлюлозосодержащие растительные отходы, ископаемые угли, торф и т.д.

Применение же в качестве сырья возобновляемых отходов сельскохозяйственного производства связано с возможностью использования местного сырья, сокращающего затраты на его доставку; низкой стоимостью и доступностью,

сохранением свойств сырья при хранении; отсутствием сточных вод и затрат на их утилизацию.

Для очистки воды от нефтеразливов могут применяться различные природные углеродсодержащие сорбенты на основе торфа, кокосовой стружки, мха, соломы, шерсти, размолотой кукурузной лузги, рисовой шелухи, древесных отходов и т.п. [1–6]. Обладая такими свойствами, как высокая пористость, низкая себестоимость, возобновляемость, не составляют исключение оболочки проса и гречихи. Применение таких материалов экологично ввиду естественности происхождения, а также легкости утилизации после насыщения их нефтепродуктами в качестве, например, топливных брикетов, также они могут быть подвергнуты вторичной переработке. Однако наряду с преимуществами данные материалы имеют ряд недостатков, таких, например, как высокая гидрофильность, малая сорбционная способность, низкий запас плавучести. Устранение этих недостатков достигается путём применения различных методов модификации [7].

В работе исследованы оболочки, полученные при обмолоте проса (ОП) и гречихи (ОГ). Модификацию оболочек проводили с использованием соединений, содержащих в своем составе элементы, способные структурировать целлюлозосодержащие полимеры, обеспечивая повышенный выход карбонизованных структур при воздействии на полимер повышенных температур.

Количество поглощенного сорбентом вещества зависит прежде всего от структуры и свойств сорбента. Увеличение площади поверхности может быть достигнуто различными методами, наиболее распространенными из них являются измельчение, увеличение пористости и грануляция.

Для достижения более развитой поверхности и повышения выхода готового сорбента проводили химическую и физическую модификацию: обработку оболочки 30%-ным водным раствором тетрафторбората аммония (ТФБА), при модуле ванны –2, с последующей сушкой при температуре 85±5 °С. Выбор в качестве модифицирующей добавки ТФБА был обусловлен ещё и тем фактом, что исходя из данных термо-



гравиметрии разложение ТФБА происходит с потерями массы 98% в диапазоне температур 230–365 °С. Таким образом, достигается не только увеличение выхода готового продукта в 2–4 раза в сравнении с немодифицированной оболочкой, но и полное отсутствие модификатора

в составе материала после его термообработки.

С целью подбора оптимального режима модификации исследовались параметры пористой структуры модифицированной оболочки (МО) при различных температурах термообработки (табл. 1).

Таблица 1

Влияние температуры термообработки на структурные показатели

Образец	ОП	ОП+ТФБА, °С				ОГ	ОГ+ТФБА, °С			
	Исх	250	350	400	450	Исх	250	350	400	450
Площадь поверхности, м ² /г	0,25	6,7	77,0	0,2	0,04	0,3	6,4	67,0	80,2	61,0
Объем пор, см ³ /г	0,000	0,02	0,74	0,004	0,001	0,000	0,021	0,68	0,54	0,36
Радиус пор, Å	25	15	80	479	485	2,7	2,9	10,8	14,9	18,3

Как известно, размер молекул смеси углеводородов составляет от 4 до 10 нм, поэтому больший размер пор сорбента снижает сорбционную способность в результате преобладания в материале процессов десорбции над процессами сорбции, а меньший – не позволит нефти проникнуть в объем сорбента [7].

Исходя из данных табл. 1, наиболее развитая поверхность достигается при термообработке модифицированных оболочек в диапазоне температур 350–450 °С. При данных температурах термообработки увеличивается объем пор, но одновременно отмечено и увеличение радиуса

пор. При более высоких температурах, видимо, протекают процессы деструкции, приводящие к уменьшению размеров частиц и изменению их структуры.

Исследования длительности термообработки показали, что с увеличением времени выдержки оболочки при заданной температуре снижается сорбционная способность материала по нефти и отработанному моторному маслу (табл. 2). Данный факт свидетельствует о преобладании процессов десорбции над процессами сорбции ввиду увеличения размера пор в материале.

Таблица 2

Влияние длительности термообработки на сорбционную способность модифицированной оболочки (ОГ/ОП)

Температура термообработки, °С	Продолжительность термообработки, мин				
	1	3	5	7	10
Сорбционная способность по нефти, г/г					
350	4,7/6,0	3,5/5,5	3,3/4,2	3,2/3,6	3,0/3,3
Сорбционная способность по отработанному моторному маслу, г/г					
350	4,3/5,0	3,7/4,3	3,1/3,8	2,8/3,1	2,4/2,7

Примечание. При толщине слоя нефтепродукта 5 мм.

При использовании материалов для сбора загрязнителей с поверхности воды значительна роль такого показателя, как плавучесть. Запаса плавучести должно хватать до завершения операции сбора отработанного сорбента. Исследования показали, что после сорбции нефти и отработанного моторного масла модифицированные оболочки сохраняют плавучесть более 20 сут, исключение составляет лишь оболочка,

термообработанная при температуре 500 °С.

Таким образом, проведено комплексное изучение процессов сорбции нефтепродуктов разработанными сорбентами на основе МО. Доказана зависимость их сорбционной способности от режимов модификации (температуры и длительности термообработки). Показана возможность использования разработанных сорбентов на водной поверхности с сохранением плавучести.



Список литературы

1. Сазбайда Н. А., Ольшанская Л. Н., Кутунова К. Н., Манарова Ю. А. Использование отходов производства в качестве сорбентов нефтепродуктов // Экология и промышленность России. 2009. № 1. С. 36–38.
2. Онищенко Д. В., Чаков В. В. Возобновляемое растительное сырье как основа для получения функциональных нанокompозитных материалов универсального назначения // Журн. прикладной химии. 2011. Т. 84, вып. 9. С. 1562–1566.
3. Хлесткин Р. Н., Самойлов Н. А. О ликвидации разливов нефти при помощи растительных отходов // Нефтяное хозяйство. 2000. № 7. С. 84–85.
4. Dedov A. V. A complex sorbent for absorption of petroleum products based on a nonwoven material and thermally expanded graphite // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2006. Vol. 42, № 1. P. 75–77.
5. Bayat A., Aghamiri S. F., Moneb A., Vakili-Nezhaad C. R. Oil spill cleanup from sea water by sorbent materials // Chemical Engineering & Technology. 2005. Vol. 28, № 12. P. 1525–1528.
6. Передерий М. А., Кураков Ю. И., Маликов И. Н., Молчанов С. В. Сорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами // Химия твердого топлива. 2009. № 5. С. 42–46.
7. Еремеева Н. М., Нефёдова К. О., Свешникова Е. С., Панова Л. Г. Исследование структуры, свойств и сорбционной активности углеродсодержащих сорбентов на основе целлюлозосодержащих продуктов // Хим. пром-сть сегодня. 2015. № 5. С. 51–56.

Receiving Oil Sorbents from Renewable Agricultural Raw Materials

E. S. Sveshnikova

Elena S. Sveshnikova, <https://orcid.org/0000-0002-4570-0655>, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, elena-sveshnikova@yandex.ru

A method is proposed for obtaining a promising cellulose-containing oil sorbent based on the buckwheat shell and millet shell, suggesting its modification by compounds structuring the polymer followed by heat treatment. These modification methods contribute to the creation of carbon structures with controlled porosity, as well as an increase in the yield of carbonized structures after heat treatment. Sorption properties of materials based on modified plant raw materials are investigated. It is shown, that the temperature and the exposure time during heat treatment affect the particle size, surface area, volume and pore size. The highest surface area and higher sorption capacity, is achieved at a temperature of 350–450°C and with a heat treatment time of 1–2 minutes (4.7 g/g for exhaust gas and 6.0 g/g for OP for oil, 4.3 g/g for exhaust gas and 5.0 g/g for OP). The resulting sorbents have a good buoyancy reserve (~20 days), which is very important when using materials to collect contaminants from the water surface. The possibility of using the buckwheat shell and millet shell as an effective sorbent of oil and oil products, has been proved.

Key words: physical and chemical modification, millet threshing shell, buckwheat threshing shell, parameters, structural parameters, oil capacity, buoyancy, properties.

Образец для цитирования:

Свешникова Е. С. Получение нефтесорбентов из возобновляемого сельскохозяйственного сырья // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 4. С. 390–392. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-390-392>

Cite this article as:

Sveshnikova E. S. Receiving Oil Sorbents from Renewable Agricultural Raw Materials. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 4, pp. 390–392 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-390-392>
