

УДК 574:633.15

UDC 574:633.15

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ
МОДИФИКАЦИИ СВОЙСТВ
ПОЛИСАХАРИДНЫХ СОРБЕНТОВ**

**RESEARCH OF METHODS MODIFICATION
PROPERTIES OF POLYSACCHARIDE
SORBENTS**

Овчинникова Александра Александровна
аспирант

Ovchinnikova Aleksandra Aleksandrovna
Postgraduate student

Александрова Анна Владимировна,
к.т.н., докторант
*Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар, Россия*

Alexandrova Anna Vladimirovna
Cand.Tech.Sci., competitor for doctor's degree
*Kuban State Technological University, Krasnodar,
Russia*

Исследованы способы изменения свойств сорбентов на основе отходов переработки растительного сырья. Получены данные о поглощении гидрофобных жидкостей модифицированными полисахаридными сорбентами на основе стержней кукурузных початков

The methods of changing properties of the sorbents on the basis of wastes which take a place after processing vegetal raw materials were investigated. The information about hydrophobic liquid uptake by the modified polysaccharide sorbents on the basis of corncobs was found

Ключевые слова: СТЕРЖНИ КУКУРУЗНЫХ ПОЧАТКОВ, СОРБЕНТ, ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА

Keywords: CORNCOBS, SORBENT, DIOXIDE OF CARBON

Введение

Краснодарский край - важный промышленный регион России. В нем функционируют такие виды отрасли экономики как нефтегазодобывающая, нефтеперерабатывающая, нефтехимическая, объекты пищевой промышленности, интенсивного сельского хозяйства. Известно, что на Кубани производится около десятой доли всей валовой сельскохозяйственной продукции России [1].

Анализ данных о переработке зернового сырья показывает, что объемы урожая пшеницы составляет 54,8 % от валового сбора в данной группе, затем по объемам сбора располагаются кукуруза (28,5 %), ячмень, овес, рис, просо, рожь и зернобобовые культуры [2].

При переработке, в частности, кукурузы образуются такие отходы и вторичные сырьевые ресурсы как стебель с листьями, стержни и обертки кукурузных початков, которые в настоящее время, к сожалению, не находят применения в хозяйственной деятельности, чаще всего уходят в отвал либо сжигаются. При этом на каждые 100 кг зерна кукурузы

приходиться до 20 кг стержней кукурузных початков. В 2010 г. в Краснодарском крае было собрано 33974 тыс.ц. кукурузы [2], в результате образовалось около 7 тыс. ц. стержней кукурузных початков.

Другой важнейшей из экологических проблем Краснодарского края является загрязнение окружающей среды нефтепродуктами при их аварийных разливах. За период 2009-2010 гг. с помощью данных спутниковой радиолокации в российском секторе Черноморского побережья выявлено более 300 случаев загрязнений морской поверхности нефтепродуктами в результате сбросов воды с судов. Индивидуальная площадь пятен варьируется от 0,1 до 30 км², совокупная площадь составила более 800 км² [3].

Целью научно-исследовательской работы, проводимой на базе ФГБОУ ВПО «КубГТУ», является расширение научно-технической базы в области применения возобновляемых природных ресурсов – вторичных растительных ресурсов агропромышленного комплекса (АПК), изучение их состава и свойств, получение на их основе новых полезных продуктов, и их применение в технологиях, обеспечивающих минимизацию воздействия загрязнений на окружающую среду. Одной из задач указанного исследования является разработка способов получения эффективных полисахаридных сорбентов на основе отходов переработки местного растительного сырья для сбора и утилизации разливов нефти и нефтепродуктов.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были взяты стержни кукурузных початков (СКП) производственной смеси, измельченные на лабораторном измельчителе до размера частиц 4-8 мм. Отбор проб образцов объектов исследования и их подготовку для анализа проводили в соответствии с ГОСТ 13586.3-83 и ГОСТ 13496.0-80. Поисковые исследования способов

направленной физико-химической обработки исходного сырья позволили получить ряд образцов сорбентов с выраженным изменением их характеристик. Сорбционные свойства исследовались для образцов, полученных следующими способами.

Способ № 1. Обработка 20 % раствором фосфорной кислоты (ФК) (кислотный гидролиз). При этом очищенный от примесей материал нагревали при температуре 100 °С в 20 % растворе фосфорной кислоты в течение 3 часов, после чего материал отделяли, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы.

Способ № 2. Обработка 10 % раствором гидроксида натрия (Щ) (щелочной гидролиз). При этом очищенный от примесей материал обрабатывали 10 % раствором гидроксида натрия в течение 24 часов, после чего материал отделяли, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы.

Способ № 3. Обработка 1н раствором оксалата аммония (ОА). При этом очищенный от примесей материал нагревали при температуре 100 °С в 1н растворе оксалата аммония в течение 3 часов, после чего материал отделяли, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы. При такой обработке извлекаются растворимые в оксалате аммония гемицеллюлозы, что будет способствовать развитию сорбционной поверхности структуры образца.

Способ № 4. Обработка 30 % раствором пероксида водорода (ПЗ0). Очищенный от примесей материал обрабатывали 30 % раствором пероксида водорода в течение 24 часов, после чего материал отделяли, промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы.

Способ № 5. Обработка 3 % раствором пероксида водорода в щелочной среде (ПЗ). Очищенный от примесей материал обрабатывали 3% раствором пероксида водорода в щелочной среде (pH=11) в течение 24 часов, после чего материал отделяли, промывали водой до нейтральной реакции и высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы.

При проведении всех указанных выше видов предварительной обработки массовое соотношение «сырье : реагент» (твердое : жидкое) оставалось постоянным - 1:10.

Способ № 6. Обработка сжиженной углекислотой. Исследования по CO₂ – экстракции проводились на установке в ООО «Фирма «Явента» (г. Краснодар). Процесс экстракции измельченных частей стержня початка проводили после их вальцевания при температуре 20,2 °С и давлении 5,6 МПа. Температура циркулирующей обогревающей воды в испарителе – 40 - 50 °С. Время экстракции – 3 часа. Исследовался полученный шрот из стержней кукурузных початков после CO₂-обработки.

При исследовании сорбционных свойств полученных образцов использовались следующие показатели и методы:

- насыпная удельная масса (Δ) (объемная масса);
- истинная удельная масса (d) сорбента;
- кажущаяся удельная масса (δ) сорбента.

Насыпную удельную массу сорбента определяют следующим образом. Пустой мерный цилиндр на 100 мл взвешивали на технических весах, заполняли сорбентом и рассчитывали насыпную массу по формуле:

$$\Delta = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (1)$$

где: m₁ – масса пустого цилиндра, г;

m₂ – масса цилиндра с адсорбентом, г;

V – объем заполненного адсорбентом цилиндра, мл (см³).

Для расчета суммарного объема пор и пористости сорбентов определяли их истинную и кажущуюся удельные массы. Истинную удельную массу определяли пикнометрически. При этом пикнометр на 25 мл взвешивали на аналитических весах. Наливали в пикнометр дистиллированную воду и взвешивали. Воду выливали, пикнометр высушивали и взвешивали. Навеску сорбента (1 – 2 г) помещали в пикнометр и взвешивали. Пикнометр с навеской заполняли дистиллированной водой примерно до половины объема, кипятили на водяной бане в течение 30 - 60 мин, охлаждали и заливали дистиллированной водой до метки. Взвешивали пикнометр с водой и сорбентом. Объем навески адсорбента равен объему вытесненной воды:

$$V = \frac{(m_2 - m_1) - (m_4 - m_3)}{r}, \quad (2)$$

где: m_1 – масса пустого пикнометра, г;

m_2 – масса пикнометра, заполненного водой, г;

m_3 – масса пикнометра с адсорбентом, г;

m_4 – масса пикнометра с водой и адсорбентом, г;

r – плотность воды при температуре проведения опыта, г/см³.

Истинную удельную массу сорбента вычисляли по формуле:

$$d = \frac{m_3 - m_1}{V}, \quad (3)$$

Для определения кажущейся массы сорбента навеску высушенного до постоянной массы сорбента помещали в сетку и опускали в воронку для горячего фильтрования парафином. После стекания избытка парафина, приступали к определению кажущейся массы сорбента. Парафин полностью закупоривает наружные поры сорбента. Однако при расчетах

считают, что объем частиц сорбента остается практически неизменным. Кажущуюся удельную массу определяли пикнометрически: взвешивали пустой пикнометр, затем – пикнометр с водой. Воду выливали, пикнометр высушивали и взвешивали. Навеску сорбента с парафином (1 – 2 г) помещали в пикнометр и взвешивали. Пикнометр с навеской заполняли дистиллированной водой примерно до половины объема, настаивали в течение 30 мин. Затем доливали водой, до метки.

Взвешивали пикнометр с водой и адсорбентом. Объем навески адсорбента равен объему вытесненной воды:

$$V = \frac{(m_2 - m_1) - (m_4 - m_3)}{r} \quad (4)$$

где: m_1 – масса пустого пикнометра, г;

m_2 – масса пикнометра, заполненного водой, г;

m_3 – масса пикнометра с адсорбентом, обработанным парафином г;

m_4 – масса пикнометра с водой и адсорбентом, г;

r – плотность воды при температуре проведения опыта, г/см³.

Кажущуюся удельную массу сорбента вычисляли по формуле:

$$d = \frac{m_3 - m_1}{V} \quad (5)$$

Степень развития пористости сорбента характеризуют суммарным объемом пор ($V_{\text{сумм.}}$), выражающимся разностью между объемом, занимаемым 1 г зерен сорбента, и истинным объемом собственно вещества – сорбента:

$$V_{\Sigma} = \frac{1}{d} - \frac{1}{\delta} = \frac{d - \delta}{d \cdot \delta} \quad (6)$$

где: d – истинная удельная масса адсорбента, г/см³;

δ – кажущаяся удельная масса адсорбента, г/см³.

Пористость сорбента (скважность, порозность) показывает суммарный объем пустот, различных по величине и форме. Пористость (P_A) сорбентов определяли по формуле:

$$P_A = \frac{(d - \Delta) \cdot 100\%}{d} \quad (7)$$

где: d – истинная удельная масса, г/см³;

Δ – насыпная удельная масса адсорбента, г/см³.

Сорбционную емкость определяли по количеству поглощенного вещества (воды, растительного масла и двух образцов нефти с плотностью 0,759 и 0,840 г/см³) на единицу массы сорбента и выражали в процентах.

Водопоглощение определяли по разности масс сырого образца, помещенного в стакан с водой на 24 часа, и сухого образца.

Маслопоглощение (нефтепоглощение) определяли двумя способами: из слоя масла (нефти) и с поверхности воды со слоем подсолнечного масла (нефти). Применяли нефть двух образцов, полученных на Некрасовском газопромысловом месторождении ГУ-2 (республика Адыгея, Красногвардейский район, хутор Саратовский) различной вязкости. Масло выбрано подсолнечное, произведенное по ГОСТ Р 52465-2005 [175].

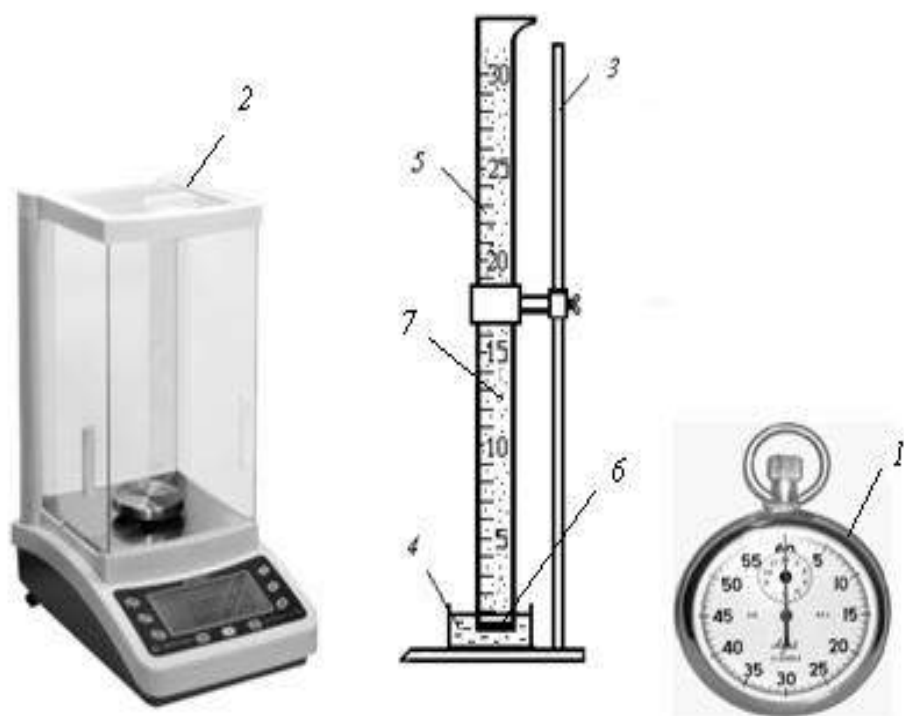
При определении масло- и нефтепоглощения из слоя материала в предварительно взвешенный плоскодонный сосуд наливали слой материала толщиной 3-5 мм и определяли его массу. После этого на поверхность материала помещали испытуемый сорбент небольшими порциями до полного впитывания материала и взвешивали систему для определения массы израсходованного сорбента.

При определении масло- и нефтепоглощения с поверхности воды в предварительно взвешенный сосуд с водой наливали слой материала толщиной 2-3 мм и определяли массу материала. Затем на поверхность материала наносили испытуемый сорбент небольшими порциями до полного освобождения поверхности воды от материала и взвешивали систему для определения массы израсходованного сорбента.

Микроскопические исследования проводили методом электронной растровой микроскопии при детектировании вторичных электронов с использованием растрового электронного микроскопа JSM-7500F Jeol

(Япония). Исследуемые образцы фиксировали на держателе токопроводящей пастой. Фотосъемку проводили при увеличении (1:200) - (1:5000).

Для шрота из стержней кукурузных початков, полученного CO_2 -экстракцией, определяли скорость поглощения растительного масла и нефти по капиллярному механизму. При этом сорбент помещали в градуированный цилиндр диаметром 12 мм., длиной 30 см., с разметкой 1 см, закрепленную в штативе. Градуированный цилиндр с одного конца закрыт сеткой. В чашу наливалась испытуемая жидкость до начальной риски на цилиндре, затем опускался градуированный цилиндр нижним концом с сеткой. После этого фиксировалось время подъема жидкости по слою сорбента. Схема лабораторной установки представлена на рисунке 1.



1- секундомер; 2 – весы лабораторные; 3- штатив лабораторный; 4 – чаша 150x75; 5 – градуированный цилиндр; 6 – сетка; 7 – сорбент

Рисунок 1 - Лабораторная установка для определения скорости поглощения нефти сорбентом

Результаты и выводы

Результаты расчета физических характеристик исследуемых объектов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Физические характеристики исследуемых объектов

Образец	Насыпная удельная масса, г/100 см ³	Истинная удельная масса, г/см ³	Кажущаяся удельная масса, г/см ³	Порис- тость, %	Суммарный объем пор, см ³ /г
СКП	15,86	1,41	0,75	88,75	0,62
СКП-СО2	29,80	1,31	0,86	77,17	0,41
СКП-ФК	14,97	1,25	0,89	88,01	0,32
СКП-Щ	24,37	1,51	1,06	83,89	0,28
СКП-ОА	15,14	1,25	0,88	87,93	0,33
СКП-ПЗ0	12,72	1,15	0,66	88,92	0,64
СКП-ПЗ	12,25	1,22	0,67	89,90	0,66

Полученные сорбенты на основе стержней кукурузных початков имеют развитую удельную поверхность, пористую структуру до и после физико-химической обработки. Образец, полученный после СО₂-обработки за счет предварительного вальцевания имеет наибольшую насыпную удельную массу, по этой же причине - и наименьшую пористость. Однако структура данного образца при сорбции жидкостей очень быстро восстанавливает пространственную структуру и сорбция проходит эффективно.

Наименьшей водопоглощающей способностью обладают сорбенты после обработки фосфорной кислотой и оксалатом аммония. Высокой маслопоглощающей и нефтепоглощающей способностью из слоя нефтепродукта плотностью $\rho = 0,759 \text{ г/см}^3$ (рисунок 2), обладают стержни кукурузных початков, обработанные двуокисью углерода.

Нефтепоглощение из слоя нефти ($\rho = 0,759 \text{ г/см}^3$) для исследуемых образцов убывает в следующей последовательности:

СКП-СО₂ > СКП-ПЗ > СКП > СКП-ПЗ0 > СКП-ОА > СКП-ФК > СКП-Щ.

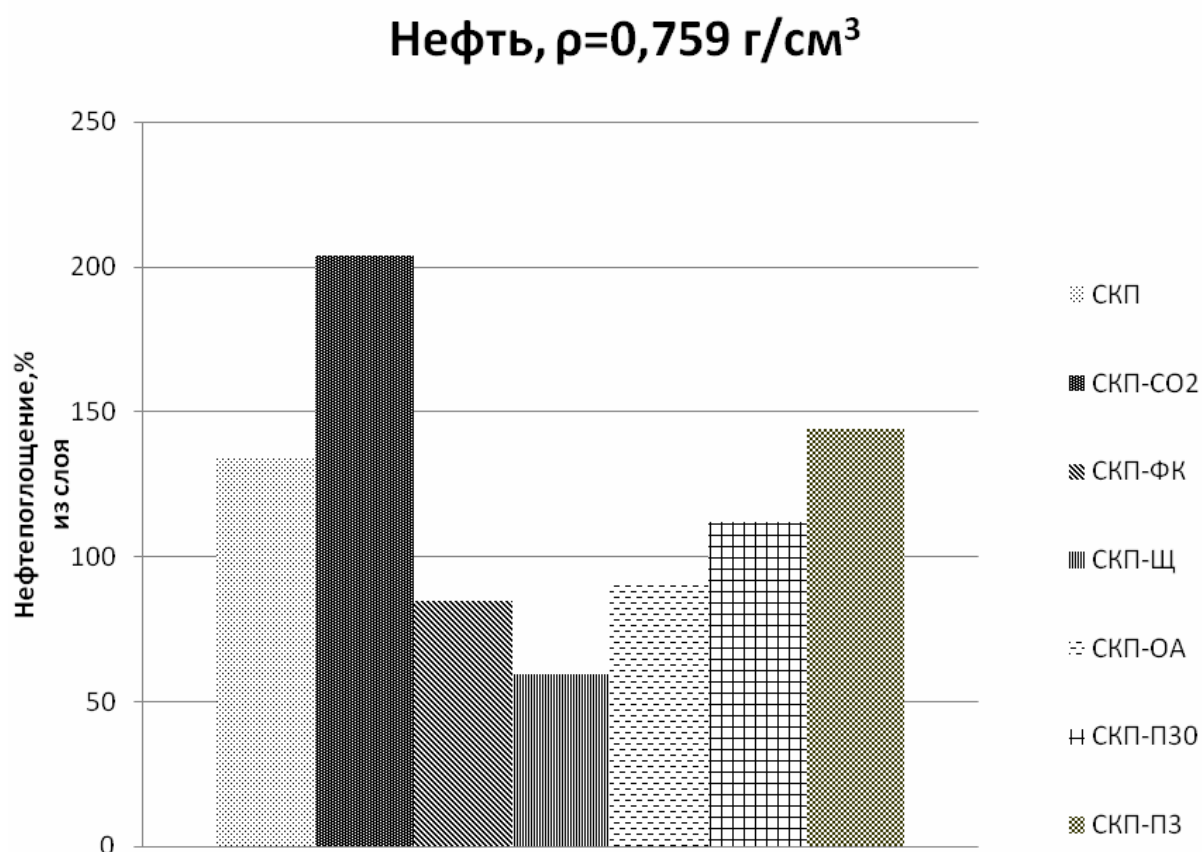


Рисунок 2 - Нефтепоглощение стержней кукурузных початков из слоя нефтепродукта

Стержни кукурузных початков, обработанные двуокисью углерода, обладают наибольшей нефтепоглощающей способностью с водной поверхности (рисунок 3), для других образцов такая способность убывает в следующей последовательности:

СКП-СО₂ > СКП-ПЗ > СКП-ПЗ0 > СКП > СКП-ОА > СКП-ФК > СКП-Щ

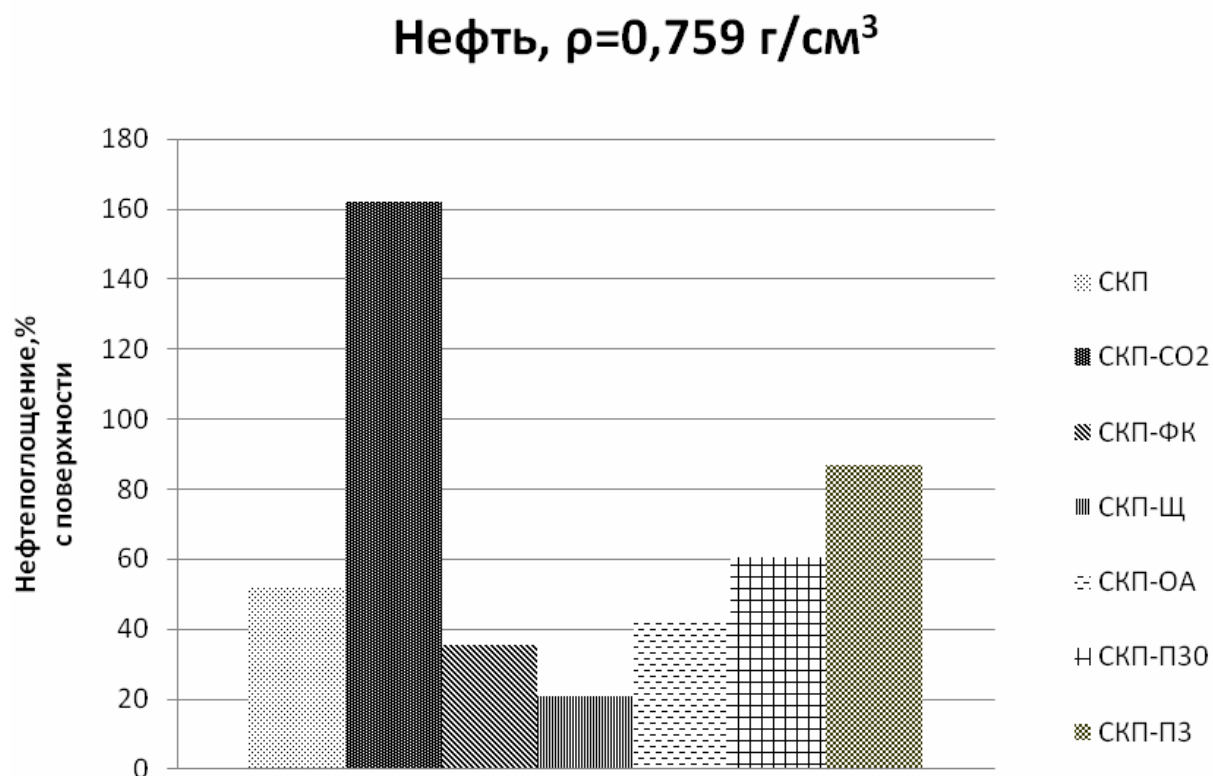


Рисунок 3 – Нефтепоглощение с водной поверхности стержней кукурузных початков до и после обработки

Нефтепоглощение из слоя нефти ($\rho=0,840 \text{ г/см}^3$) и с водной поверхности для исследуемых образцов снижается в следующей последовательности:

СКП-СО2 > СКП-ПЗ > СКП-ПЗ0 > СКП-ОА > СКП-ФК > СКП > СКП-Щ.

Исследования показали, что сорбент из стержней кукурузных початков, обработанных двуокисью углерода, обладает наибольшей нефтепоглощающей и маслопоглощающей способностью.

Анализируя полученные электронные микрофотографии (рисунок 4 и 5), можно сделать вывод, что физико-химическая модификация стержней кукурузных початков приводит к значительному изменению их первоначальной структуры. Толщина стенок каналов существенно изменяется за счет их «вспучивания», также характерен разрыв тканей, образующих структуру.

В связи с этим перспективным является использование данного сорбента при очистке природных объектов от загрязнений нефтью и ее продуктами, например, в качестве наполнителя для боновых заграждений с сорбирующим элементом.

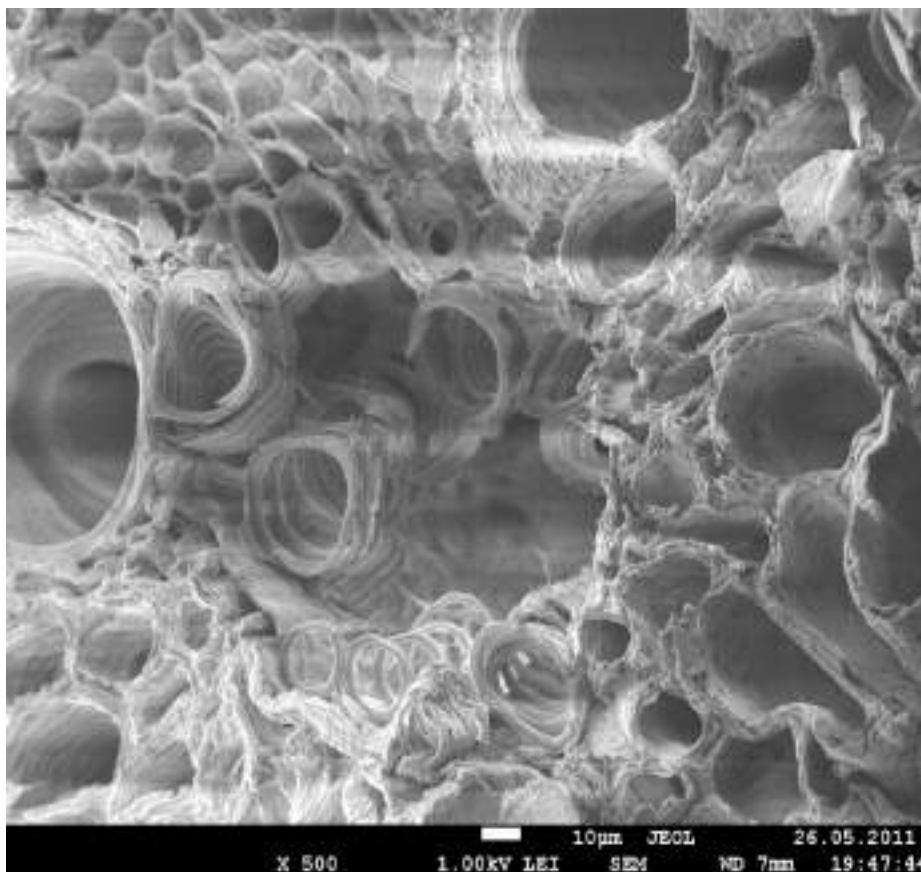


Рисунок 4– Растровая электронная микрофотография поперечного среза древесного кольца стержня кукурузного початка

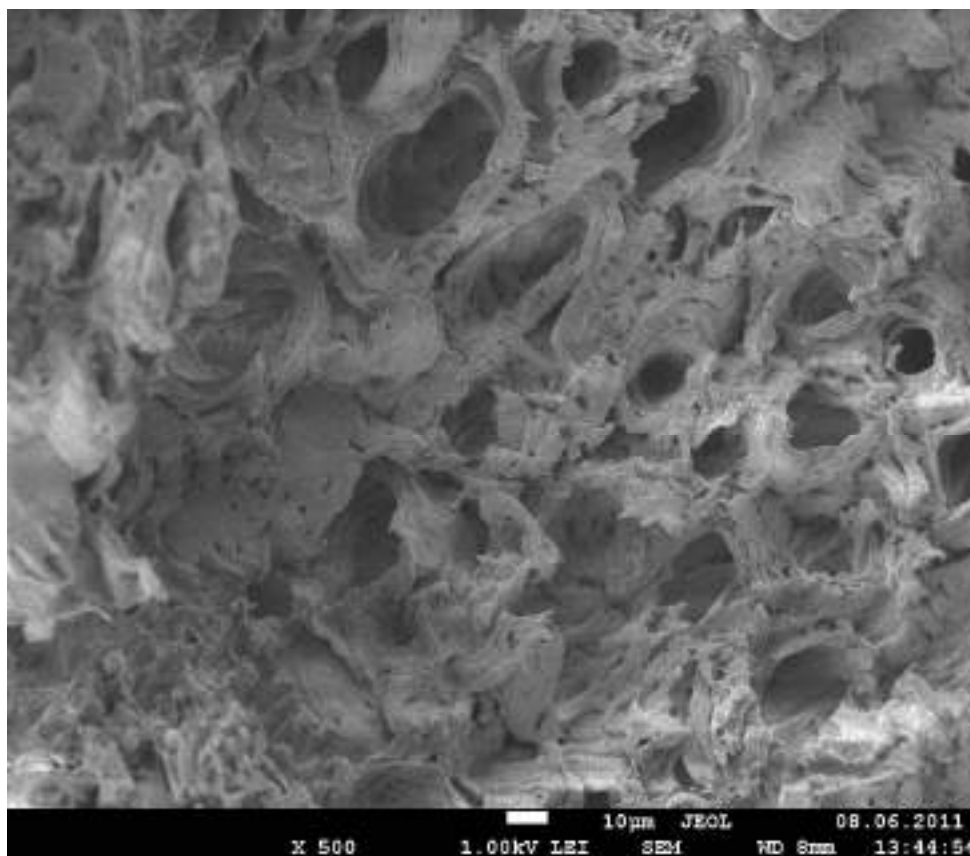


Рисунок 5- Растровая электронная микрофотография среза шрота стержней кукурузных початков после CO₂-обработки

Анализ кинетики поглощения растительного масла и нефти различной вязкости сорбентом из стержней кукурузного початка после CO₂-обработки, представленной на рисунках 6, 7 и 8, показал, что высота подъема нефтепродуктов в слой сорбента не превышает 5,5 см по растительному маслу и 3,5 - 5,0 см по нефти в зависимости от плотности.

Нефть вязкостью более $\rho = 0,850 \text{ г/см}^3$ не поднималась по слою сорбента.

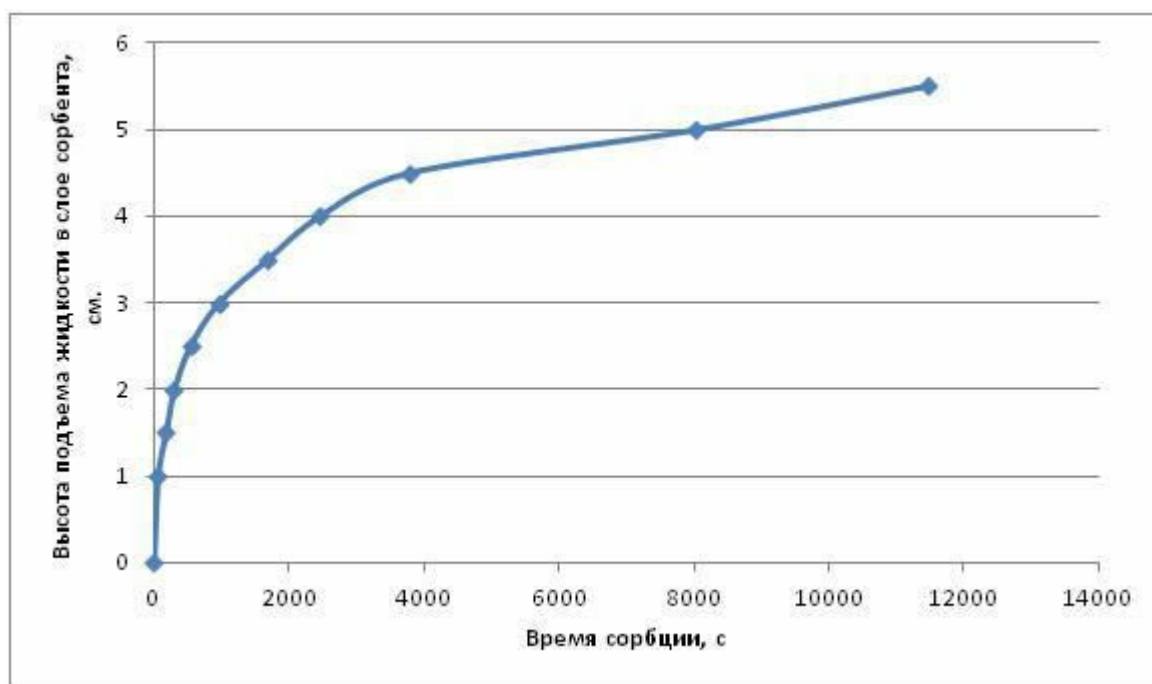


Рисунок 6 - Кинетика поглощения подсолнечного масла сорбентом

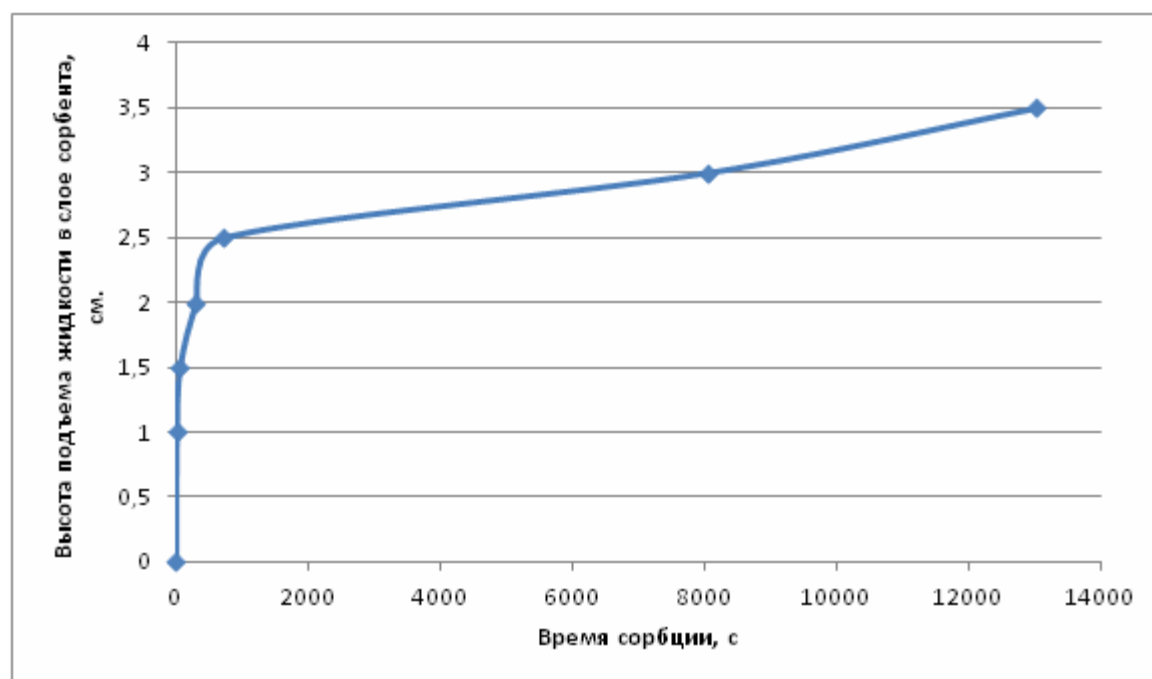


Рисунок 7 - Кинетика поглощения нефти ($\rho=0,840 \text{ г/см}^3$) сорбентом

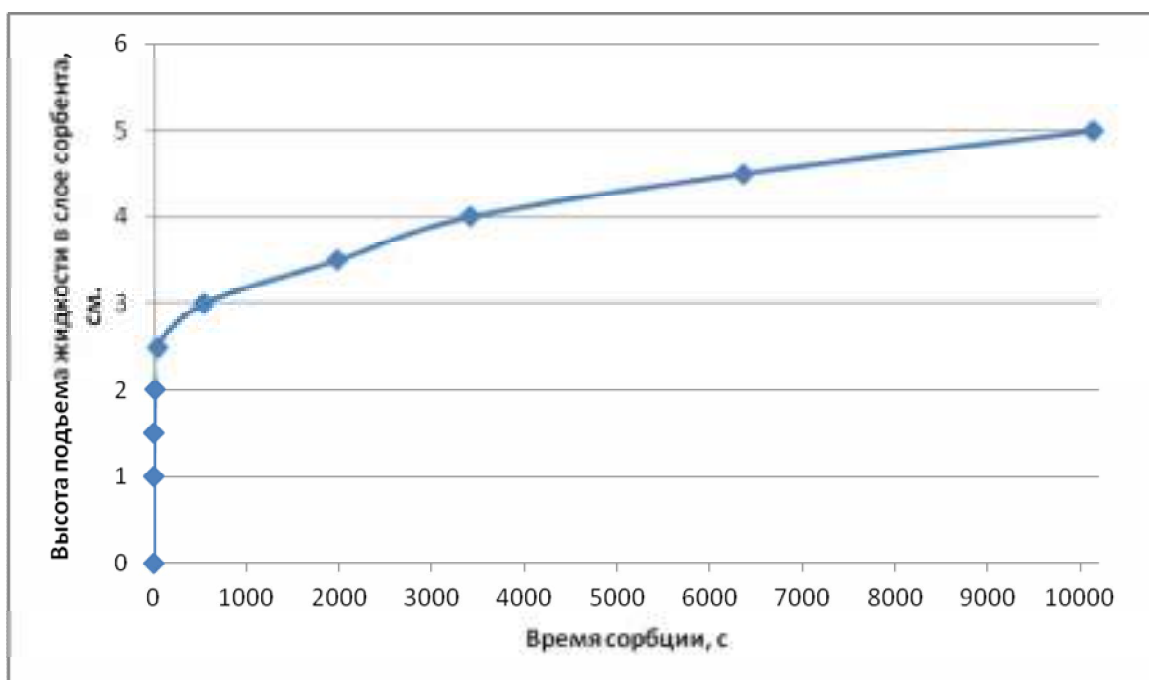


Рисунок 8 - Кинетика поглощения нефти ($\rho=0,759 \text{ г/см}^3$) сорбентом

На кинетику поглощения жидкости сорбентом значительно влияет вязкость сорбата. Нефть плотностью $\rho=0,840 \text{ г/см}^3$ поднялась по слою сорбента на высоту 3,5 см, нефть плотность $\rho=0,759 \text{ г/см}^3$ на высоту 5,0 см, а подсолнечное масло – 5,5 см.

Приведенный анализ свойств образцов сорбентов позволил дать рекомендации по их применению, которые приведены в таблице 2. Сорбенты, обладающие выраженными гидрофильными свойствами не являются эффективными на водных поверхностях. Образцы после кислотного и щелочного гидролиза целесообразно рекомендовать для применения в качестве биоразлагаемых сорбентов для почв, т.к. такие способы предварительной модификации приводят к разрушению полимерной структуры лигноцеллюлозного комплекса, а также сложноэфирных связей между молекулами лигнина и целлюлозы, что приводит к повышению биоразлагаемости сорбента. Кроме того образцы, обработанные соединениями, в состав которых входят азот и фосфор, будут являться комфортной питательной средой для микроорганизмов почвы, в частности, нефтеокисляющих.

Таблица 2 - Рекомендации по применению разработанных сорбентов для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов

Образец	Область применения при ликвидации нефтезагрязнений	
	Разливы на поверхности воды	Разливы на твердых поверхностях (почвах, грунтах и т.п.)
СКП	+	+
СКП-СО2	+++	+++
СКП-ФК	+	++
СКП-Щ	+	+
СКП-ОА	++	++
СКП-ПЗ0	-	+
СКП-ПЗ	-	+
Условные обозначения: «-» - не рекомендовано; «+» - рекомендовано с ограничением; «++» - рекомендовано; «+++» - наибольшая эффективность		

Таким образом, установлено, что сорбент, полученный обработкой исходного сырья сжиженной углекислотой, обладает наибольшей эффективностью при сорбции, универсален в применении на водных и твердых поверхностях.

На базе ФГБОУ ВПО «КубГТУ» проводятся научно-исследовательские работы по изучению способов направленной модификации свойств отходов, образующихся не только при переработке зернового сырья, но и масличного сырья, получен ряд новых продуктов на их основе [4 – 6]. Полученные результаты позволяют предложить модель рационального оборота вторичных сырьевых ресурсов (рисунок 9) на примере основных отраслевых комплексов нашего региона в условиях их совместного функционирования, а также применения инновационных технологий получения новых полезных продуктов на основе объектов исследования при соблюдении современных требований экономической эффективности и экологичности технологических процессов.

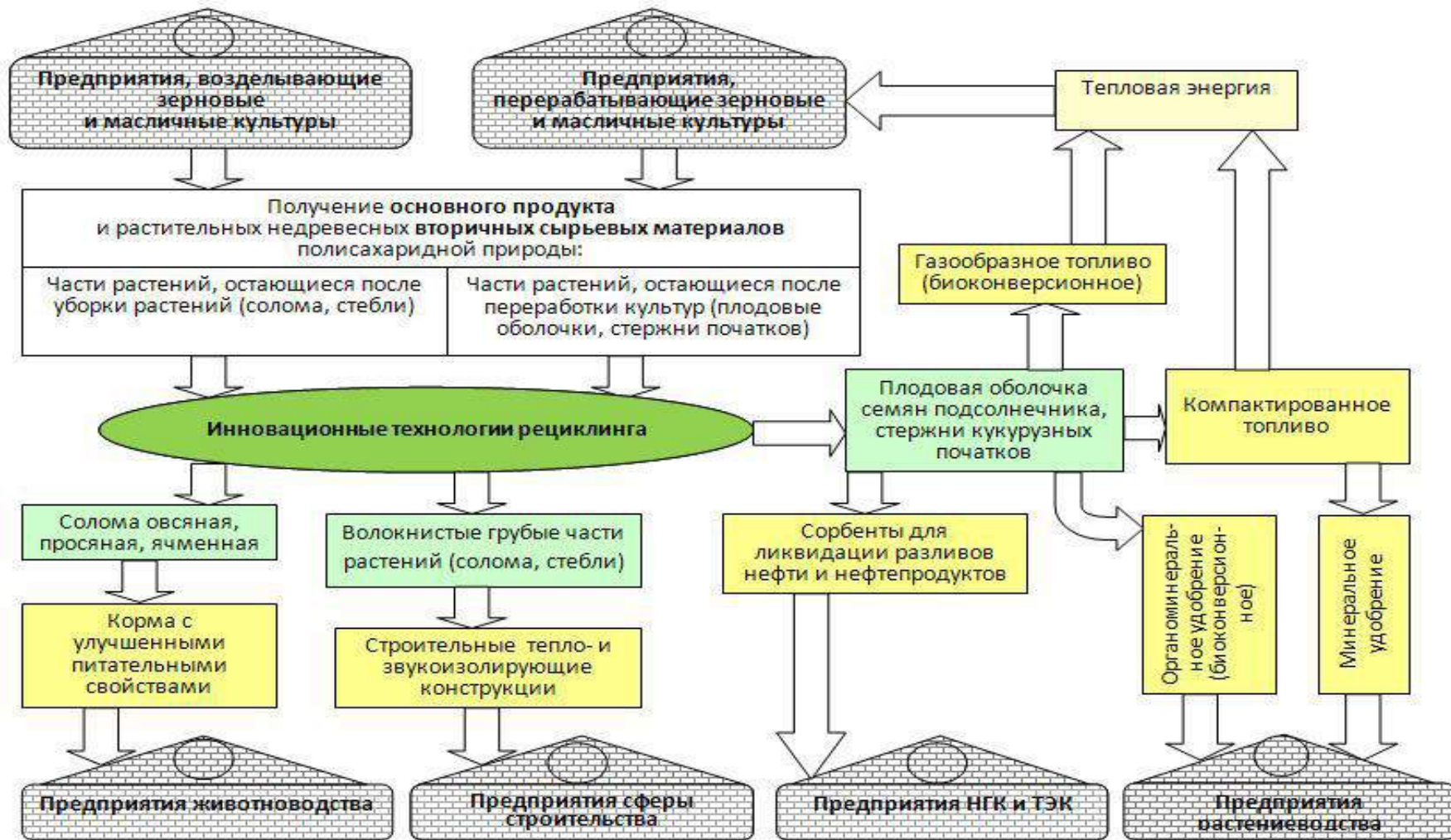


Рисунок 9 - Рециклинг-схема на примере применения отходов переработки зерновых и масличных культур.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Доклад «О состоянии природопользования и об охране окружающей среды Краснодарского края в 2008 году». Краснодар: ООО РИА «АлВи-дизайн», 2009. 328 с.
2. Валовые сборы сельскохозяйственных культур // Федеральная служба государственной статистики. URL: <http://www.gks.ru/> (дата обращения 25.04.2011).
3. О.Ю. Лаврова, М.И. Митягина, С.С. Каримова, Т.Ю. Бочарова Оперативный спутниковый мониторинг акваторий Черного, Балтийского и Каспийского морей в 2009-2010 годах // Сборник научных статей "Современные проблемы дистанционного зондирования земли из космоса: Физические основы, методы и технологии мониторинга окружающей среды, потенциально опасных явлений и объектов". Том 7. № 3. 2010. С. 158-175.
4. Назарько М.Д., Романова К.Н. / Трансферные технологии в биоремедиации нефтезагрязненных почв // Вестник ОГУ. октябрь 2009 г. С. 469-470.
5. Александрова А.В., Назарько М.Д., Романова К.Н., Ксандопуло С.Ю., Щербаков В.Г., Лобанов В.Г. Способ получения сорбента. Патент РФ №2319541. Бюл. № 8 от 20.03.2008 г.
6. Александрова А.В., Назарько М.Д., Романова К.Н., Ксандопуло С.Ю., Щербаков В.Г., Лобанов В.Г. Способ восстановления почв и грунтов, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Патент РФ №2322312 Бюл. № 11 от 20.04.2008 г.