

УДК 66.081.32

## ФИЗИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗАСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ТРОСТНИКА ЮЖНОГО

**Каблов В.Ф., Хлобжева И. Н., Соколова Н.А., Антропова А.С., Дейнекин М.А.**

*Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный  
технический университет», г. Волжский, Россия*

*E-mail: vtp@volpi.ru*

В настоящей работе исследована возможность применения сырья, полученного из тростника Южного в качестве сорбента для ликвидации масло- и нефтеразливов. Для этого была проведена физическая модификация двумя способами: заморозка и пиролиз сырья. Определены основные параметры модификации. Была проведена оценка влияния физической модификации на процесс сорбции нефти и нефтепродуктов. Данная работа относится к группе фундаментально-поисковых исследований.

**Ключевые слова:** тростник, сорбенты, сорбция, нефтепродукты, пиролиз, заморозка, модификация.

## PHYSICAL WAYS OF MODIFICATION OF TSELLYULOZASODERZHASHCHY RAW MATERIALS ON THE BASIS OF REED SOUTHERN

**Kablov V. F., Khlobzheva I.N., Sokolova N. A., Antropova A. S., Deynekin M. A.**

In the real work the possibility of application of reed of Youzhny as sorbent for elimination oil - and petroffloods is investigated. Physical modification has been for this purpose carried out by two ways: freezing and pyrolysis. Key parameters of modification are determined. The assessment of influence of physical modification on process of sorption of oil and oil products has been carried out. This work concerns to group of fundamental basic researches.

**Keywords:** reed, sorbents, sorption, oil products, pyrolysis, freezing, modification.

### Введение

Сорбционная очистка от загрязняющих веществ применяется практически во всех отраслях промышленности. Доступным и перспективным сырьем для разработки высокоэффективных сорбентов служат материалы на основе целлюлозы. Целлюлоза, прежде всего, безопасна как для человека, так и окружающей среды, а сорбенты на ее основе, по своему действию, практически не уступают адсорбентам, полученным из синтетических материалов. Их использование поможет решить ряд экологических проблем. Несмотря на это, на практике создание и использование целлюлозных сорбционных материалов мало изучено и нуждается в дальнейшем исследовании.

---

В связи с этим, актуальным является разработка эффективных целлюлозосодержащих сорбентов, отличающихся высокими сорбционными характеристиками, не требующих применения агрессивных веществ в качестве модифицирующих добавок, а также простотой их изготовления.

Целью настоящей работы является разработка направленного модифицирования целлюлозосодержащих биополимеров и установление сорбционных свойств в гетерофазной системе биополимер – водная среда.

Произведя анализ научных литературных данных, были выявлены основные методы модификации целлюлозосодержащих материалов, а также предпочтительное использование сырья для получения сорбентов:

1) Природные органические и органоминеральные сорбенты. Этот тип сорбентов отличается простотой изготовления, имеет достаточно высокие показатели по сорбции различных веществ. В настоящее время считается одним из перспективных видов сорбционных материалов. К ним относятся: древесные опилки хвойных и нехвойных пород, торф, отходы зернового хозяйства, шерсть [1]. Чаще всего целлюлозные материалы модифицируются действием высоких и низких температур, а также воздействием различных кислот и щелочей.

2) Неорганические сорбенты. Наиболее популярны глины различных видов, песок и цеолиты. В работе [2], рассмотрено сочетание свойств бентонитовой глины, и скорлупы кедрового ореха для получения сорбента, пригодного для очистки сточных вод от различных загрязнителей. Для этого авторы наносили бентонит Милосского месторождения на скорлупу кедровых орехов и исследовали свойства полученного материала.

3) Гранулированные углеродосодержащие сорбенты. Их получение и модификация основаны на обработки растительного сырья высокими температурами в различном временном интервале. Особенностью полученного сорбента является обработка поверхности сорбционного материала микроорганизмами, которые относятся к классу «адаптированных нефтеокисляющих бактерий природного (аборигенного) происхождения с повышенной деструктивной активностью к нефтепродуктам и устойчивыми в широком диапазоне температур» [3].

Нами рассмотрена, физическая модификация (воздействие высоких и низких температур) целлюлозосодержащего сырья на основе тростника южного.

#### **Методика исследования**

В настоящей работе, нами исследована, возможность применения тростника южного как сорбента для ликвидации масло- и нефтеразливов. Для этого была проведена физическая модификация за счет размола скошенного тростника до частиц размером 5...30 мм с использованием мельницы ножевой РМ-120. Измельчение стеблей до частиц такого размера

---

позволяет увеличить удельную поверхность, что в свою очередь увеличивает сорбционную емкость тростника, имеющего губчатую структуру.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований был выбран тростник южный, произрастающий на территории Волго-Ахтубинской поймы и являющийся растением – космополитом. Исследовано получение сорбционного материала на основе сечки тростника Южного, подвергнутого физической модификации, а именно измельчению, также воздействию высоких и низких температур.

Получение сорбента.

Тростник выкашивается в период физиологического покоя, (февраль-март), когда его влажность минимальная (6-12%), что позволяет избежать такой энергоёмкой операции, как сушка.

Методы модификации.

1 способ. Воздействие низких температур. Замораживание сырья.

Измельченный тростник южный выдерживали до полного насыщения водой при температуре - 20 °С, с последующей глубокой заморозкой сырья. Затем образцы размораживали и самотеком удали излишки воды.

2 способ. Воздействие высоких температур. Пиролиз.

В предварительно подготовленные тигли, по известным методикам, помещали образцы на 2/3 от объема и взвешивали на весах до второго знака. Скорость подъема температуры в МП, соответствовала ее техническим характеристикам, и поддерживалась в температурном режиме от 500°С до 600°С. Тигли извлекались из муфельной печи и помещались в эксикатор для охлаждения с последующим их взвешиванием.

Воздействие высоких температур на сечку тростника южного оказывает влияние на процесс протекания термоокислительной деструкции, что способствует разрыву межмолекулярных связей в биополимере с последующим образованием карбоксильных групп [4].

Полученные образцы исследовались на: флотационную способность (плавучесть), набухание, водопоглощение, нефтепоглощение, насыпную плотность, адсорбционную активность по йоду. Предельная адсорбция определялась с использованием уравнения Ленгмюра.

Насыпную плотность исследуемого сорбента определяли по ГОСТ Р 50485-93- метод определения насыпной плотности уплотнённых сыпучих материалов.

Флотационную способность образцов определяли по методу Каменщикова Ф.А., согласно которой навеску сорбента определенного веса помещали в заполненную на половину водой коническую колбу емкостью 500 мл.

Водопоглощение (ВП), определяли по методике ТУ 214-10942238-03-95. ВП определялось по количеству воды, поглощённой и удерживаемой адсорбентом на протяжении 24 часов. Повторно

---

взвешивали и по полученным данным рассчитывали коэффициент водопоглощения. Водопоглощение (W) определяли по формуле:

$$W = \frac{M_1 - M}{M} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $M_1$  – вес образца после пребывания в воде, г;  $M$  – вес образцов до погружения в воду.

Для построения изотерм сорбции в отдельные колбы помещали по 0,3 г образца и раствора ПАВ различных концентраций. Пробирки плотно закрывали и оставляли на 1 час при периодическом перемешивании. Затем из каждой колбы осторожно отбирали аликвотную часть надосадочного раствора и титровали щелочью в присутствии фенолфталеина.

Коэффициент статистической емкости определяли как соотношение массы поглощенного нефтепродукта к массе образца. Для этого в колбу наливали 5 мл нефтепродукта, затем помещали 1 гр испытываемого образца и выдерживали в течение 30, 60, 120 минут. По истечению данного времени взвешивали образцы определяли массу поглощенного нефтепродукта.

Метод определения сорбционной активности по йоду (МРТУ № 6-16-1003-67). Навеску испытуемого сорбента помещают в колбу и заливают раствором HCl. Кипятят с обратным холодильником. Отмывают от избытка HCl горячей дистиллированной водой до остаточной концентрации ионов Cl<sup>-</sup> и далее сушат при температуре 105...110 °С. Навеску образца помещают в колбу, добавляют раствора йода, закрывают пробкой и взбалтывают 30 мин (или 15 мин непрерывно). Отбирают 10 см<sup>3</sup> раствора из этой колбы и титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия с крахмалом в качестве индикатора. Одновременно определяют начальное содержание йода титрованием 10 см<sup>3</sup> исходного раствора. Сорбционная активность определяется по формуле:

$$F = \frac{(V' - V'') \cdot 0.0127 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot G} \quad (2)$$

где  $F$  – сорбционная активность по йоду;  $V'$  – объем Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> для исходного раствора йода, см<sup>3</sup>;  $V''$  – объем Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для раствора йода после сорбции, см<sup>3</sup>;  $G$  – масса навески сорбента, г.

В таблице представлены результаты проведенных исследований.

Характеристика опытных образцов после физической модификации

Показатель	Немодифицированные образцы	Образцы, полученные первым способом	Образцы, полученные вторым способом
Водопоглощение, %	82,53	55,68	44,32

Коэффициент статистической нефтеемкости, НП/г сорбента	0,91	2,54	3,12
Насыпная плотность, (г/см <sup>3</sup> )	0,19	0,18	0,20
Удельная поверхность, (м <sup>2</sup> /кг)	1,075·10 <sup>-3</sup>	1,13·10 <sup>-3</sup>	1,16·10 <sup>-3</sup>
Предельная абсорбция, моль/кг	0,11	0,26	0,45
Адсорбционная активность по йоду, %	30,31	69,53	72,16

Из таблицы видно, что сорбционный материал, полученный путем замораживания, обладает более низкими характеристиками по всем показателям по сравнению с образцами, модифицированными воздействием высоких температур, однако он превосходит немодифицированные образцы.

В результате термической обработки наблюдается изменение первоначальных качественных характеристик сырья, таких как: дисперсность, цвет, насыпная плотность. Анализируя результаты исследований показателя адсорбционной активности образцов по йоду, можно сделать вывод о пригодности данных сорбентов для извлечения ионов йода и схожих с ним веществ по размеру молекулы. Образцы, модифицированные 1 и 2 способом по среднему показателю йодного числа, не уступают активным углям.

Для данных образцов удельная поверхность адсорбента  $S_{уд}$  составила 1,13...1,16 м<sup>2</sup>/кг из этого можно заключить, что исследуемые материалы обладают довольно развитой для целлюлозосодержащих материалов поверхностью.

Сорбенты, полученные по первому способу модификации, характеризуются высокой удельной активной поверхностью целлюлозы, которая возрастает при модифицировании измельченной сечки тростника Южного пиролизом.

Кроме того, модификация действием высоких температур сопровождается формированием повышенного количества новых мезо- и микропор и, следовательно, ростом их сорбционного потенциала. Известно, что на границе раздела адсорбент – водный раствор накапливаются преимущественно органические молекулы [5]. Поэтому подобные молекулы могут сорбироваться полученными сорбентами.

Поверхность твердого адсорбента пористая и величина поверхности, как правило, неизвестна. Поэтому адсорбцию на твердой поверхности обычно относят не к единице поверхности, а к единице массы адсорбента.

Линейная зависимость на графике позволяет определить оба постоянных параметра адсорбционной изотермы. По экспериментально найденной величине  $\Gamma_{\infty}$  можно рассчитать удельную поверхность образца  $S_{уд}$ .

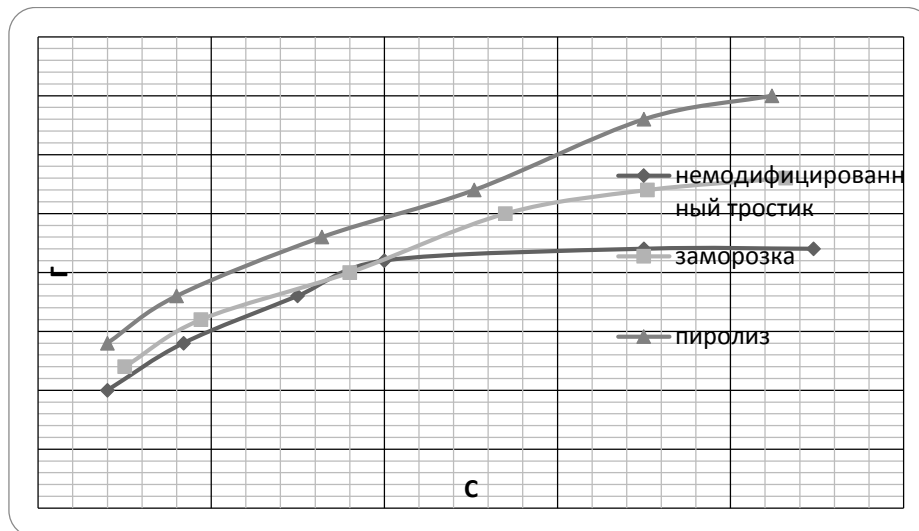


Рисунок 1. Общий график зависимости адсорбции ( $\Gamma$ ) от равновесной концентрации растворов ( $C$ )

Зависимость сорбционной способности от концентрации растворенных веществ описывается изотермами адсорбции, характеризующих сорбционные свойства сорбента и характер сорбции определенных веществ.

Нами были получены изотермы сорбции, они однообразны и относятся к L-типу и к I типу по классификации ИЮПАК, характеризующим наличие микропор в сорбционном материале. Отметим, тот факт, что завершение заполнения микропор при малых значениях  $C/C_0$  происходит до образования монослоя на поверхности более крупных пор.

Формированию монослоя соответствуют нижние участки изотерм, которые приблизительно одинаковы. Прямолинейный участок кривой характеризует зависимость сорбции от концентрации. На этом участке сорбция пропорциональна малым концентрациям растворенных веществ (участок Генри). Выпуклая часть изотерм определяет присутствие в сорбенте микро- и макропор. Изотермы данного типа (L-типа) описываются уравнением Фрейндлиха:

$$A = K \cdot C^{1/n} \quad (3)$$

где  $A$  — удельная адсорбция, ммоль/л;  $1, n$  — константы, характерные для каждой адсорбционной системы;  $C$  — равновесная концентрация в растворе, ммоль/л., и уравнением Ленгмюра:

$$A = A_{пред} \cdot \frac{kC}{1+kC} \quad (4)$$

где  $A_{пред}$  — удельная адсорбция, ммоль/г;  $kC$  — константа адсорбционного равновесия;

Путем разделения областей ионного обмена и не обменной сорбции производился анализ равновесия в системе. Линейный участок изотермы характеризует зону разбавленных растворов, соответственно плато предполагает закрепление растворенных веществ на поверхности сорбента в монослое.

Изучив кинетику сорбции, было выявлено, что сорбенты, модифицированные воздействием низких и высоких температур, обладают оптимальной сорбционной способностью для целлюлозосодержащих материалов.

Однако можно предположить, что на сорбцию нефтепродуктов влияет не только способ модификации, но пространственная структура пор сорбента.

### **Выводы**

В ходе проведенных исследований было установлено, сорбенты на основе природного полимера в виде растительной массы тростника Южного, модифицированного различными способами, являются наиболее эффективными и экологически приемлемыми. Преимуществом является отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом. Данные способы модификации позволяют повысить сорбционную емкость и активность. Физическая модификация растительной массы тростника Южного предложенными способами является простой и технологичной. Она дает возможность использовать исследуемые образцы для очистки жидких сред от широкого спектра примесей. Полученный сорбент пригоден для сбора вязких нефтепродуктов. Готовый продукт является нетоксичным, может храниться в течение длительного времени в сухом месте.

### **Список литературы**

1. Артемов А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений/ Артемов А.В., Пинкин А.В.//Вода: химия и экология- 2010. - №1 - С. 18-24
  2. Пан Н.Г. Разработка новых сорбционных материалов на основе новых природных возобновляемых ресурсов/ Н.Г. Пан, Д.Г. Гоношилов, В.Ф. Каблов//Сборник материалов 6-й Межрегиональной научно-практической конференции. Волжский, 18-19 мая 2010 г. С. 224
  3. Горелова О.М. Получение органоминерального сорбента на основе скорлупы кедрового ореха/ Горелова О.М., Богаев А.В., Телегина Н.Н.// Ползуновский вестник -2014. - №3-С. 214-216
  4. Собгайда Н.А. Влияние природы связующего материала на сорбционные свойства сорбентов, изготовленных из отходов агропромышленного комплекса / Н.А. Собгайда, Ю.А. Макарова // Вестник Саратовского государственного технического университета. - 2011. - №1. - С. 41-45.
  5. Юдаков А.А. Новые недорогие эффективные гидрофобные сорбенты для очистки сточных и льяльных вод от органических загрязнений – Журнал Водочистка – 2010. – №7-С.33.
-