

УДК 661.183.3

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ИЗБЫТОЧНОГО АКТИВНОГО ИЛА И ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК С ДОБАВЛЕНИЕМ ПОЛИСАХАРИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Гусаров И.А., студент гр. ХОБ-221, IV курс,

Ушаков А.Г., к.т.н., доцент

Научный руководитель: Ушакова Е.С., к.т.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет

имени Т.Ф. Горбачева

г. Кемерово

Аннотация

В работе представлены результаты получения гранулированных сорбентов методом пиролизической конверсии смеси избыточного активного ила (ИАИ) биологических очистных сооружений и отходов деревообработки – древесные опилки (ДО). Для улучшения структурно-механических свойств и формирования пористой структуры в состав смеси вводили модифицирующие добавки – полисахариды растительного происхождения (ПРП). Проведена сравнительная оценка кинетики сорбции нефти и воды полученными гранулами. Установлено, что модификация способствует увеличению общей сорбционной емкости и изменению селективности по отношению к углеводородам.

Введение

Проблема утилизации крупнотоннажных отходов – ИАИ и ДО – является острой экологической и технологической задачей [1]. ИАИ представляет собой сложный органоминеральный комплекс, содержащий белки, липиды и микробные сообщества. ДО являются источником лигноцеллюлозного комплекса (целлюлоза ($C_6H_{10}O_5$)_n, лигнин – полимер фенилпропановой структуры).

Методом пиролиза возможно получение углеродсодержащие материалы с развитой пористой структурой [2]. ПРП, вводимые в состав смеси перед грануляцией, выполняют роль технологической связки и порообразователя, поскольку при нагревании коксуется, формируя дополнительную пористость.

Целью данной работы является получение гранулированных сорбентов на основе композиций ДО/ИАИ с добавлением модификаторов различного происхождения, изучение их физико-химических свойств и оценка кинетики нефтепоглощения.

Материалы и методы исследования

Приготовление смеси и грануляция

Для исследования были приготовлены три типа композиций (соотношения указаны в % по массе сухого вещества):

– Образец № 1 (контрольный): ДО (20 %) + ИАИ (80 %).

– Образец № 2 (модифицированный): ДО (17 %) + ИАИ (78 %) + ПРП 1го типа (5 %) [3].

– Образец № 3 (модифицированный): ДО (17 %) + ИАИ (78 %) + ПРП 2го типа (5 %) [4].

Разница между ПРП, используемыми в смеси, заключалась в типа исходного растительного материала.

Грануляцию на тарельчатом грануляторе (окатывателе) осуществляют за счёт действия центробежно-гравитационных сил на наклонно вращающейся тарели. Процесс включает образование агломератов (гранул) из исходного порошкообразного материала с использованием жидкого связующего [5]. Полученные гранулы-сырцы подвергают сушке в электрической сушилке при температуре 105 ± 5 °С до постоянной массы для удаления гигроскопической влаги и предотвращения растрескивания при пиролизе.

Термогравиметрический анализ гранул

Термограммы образцов 1 (рис. 1), 2 и 3 (рис 2) (после сушки) выявили различия в термической стабильности компонентов.

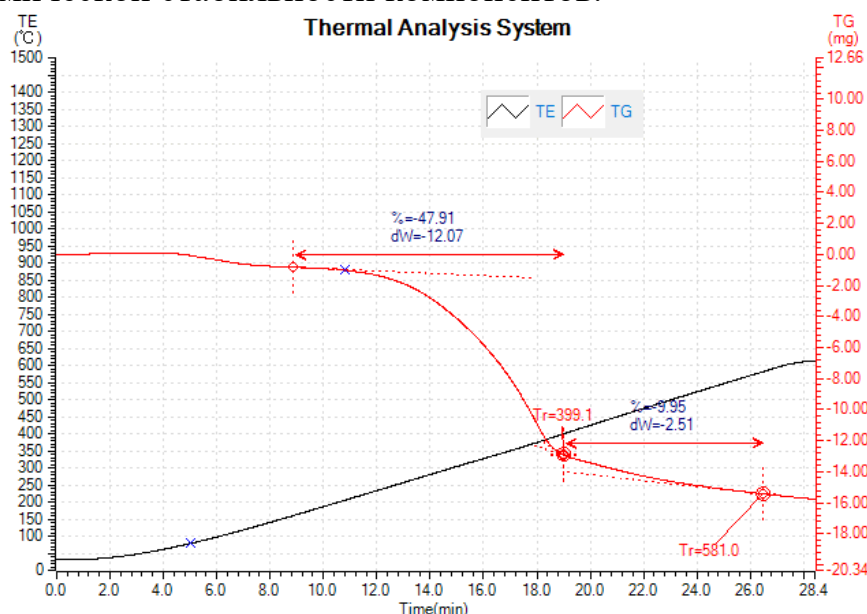


Рис. 1. Термограмма зависимости m , $T = f(\tau)$ при ТГ-анализе гранулированной смеси ДО + ИАИ

Образец № 1: 170 – 350 °С – образец теряет до 47,91 % масс ($dW = -12,07$). Отмечено, что при достижении 170 °С наблюдается первый этап потери массы, что указывает на проявление физической и химической активности, в частности, выделение влаги. После окончания данного процесса и достижения ≈ 230 °С происходит резкое уменьшение массы образца, что свидетельствует о более серьезных изменениях, таких как термическое разложение, в частности выделение летучих веществ. 350 – 570 °С – образец теряет до 9,95 % масс ($dW = -2,51$), что соответствует деструкции белково-углеводного комплекса активного ила и лигноцеллюлозного комплекса опилок. Выход твердого остатка (карбонизата) составил минимальное значение среди всех

образцов, что объясняется отсутствием легкогидролизуемого полисахаридного связующего, способствующего коксообразованию.

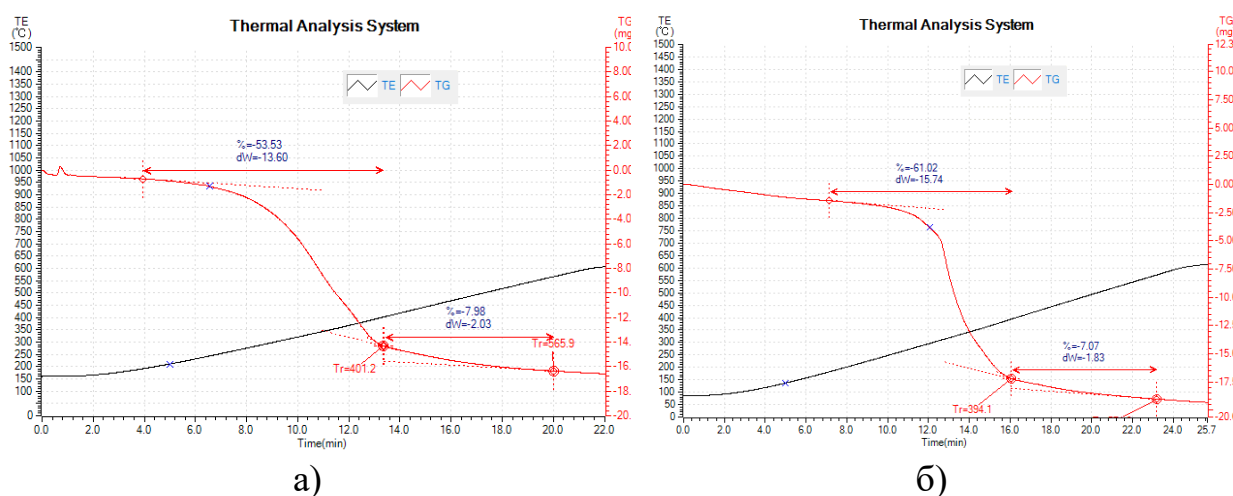


Рис. 2. Термограммы зависимости m , $T = f(\tau)$: а) при ТГ-анализе гранулированной смеси ДО + ИАИ + ПРП 1го типа; б) при ТГ-анализе гранулированной смеси ДО + ИАИ + ПРП 2го типа

Образцы:

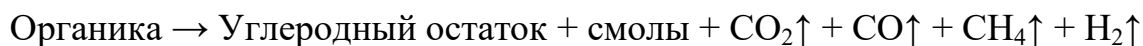
№ 2: 170 – 400 °С – образец теряет до 53,53 % масс ($dW = -13,60$) и 400 – 570°С – образец теряет до 7,98 % масс ($dW = -2,03$);

№ 3: 170 – 400 °С – образец теряет до 61,02 % масс ($dW = -15,74$) и 400 – 570°С – образец теряет до 7,07 % масс ($dW = -1,83$).

На термограммах этих образцов зафиксирована область, характерная для деструкции амилозы и амилопектина (компонентов ПРП). Введение ПРП привело к увеличению выхода карбонизованного остатка на 8 – 12 % по сравнению с образцом 1. Это указывает на то, что ПРП выступает не только как связующее, но и как донор углерода, формирующий более плотную углеродную структуру гранулы.

Пиролиз

Высушенные гранулы подвергают пиролизу в инертной среде. Процесс карбонизации протекает по схеме деструкции органической составляющей:



В ходе пиролиза происходит удаление летучих компонентов и формирование углеродной матрицы – гранулы, обладающей гидрофобными свойствами и сорбционной активностью [2].

Оценка сорбционной способности

Сорбционную способность оценивали гравиметрическим методом (табл. 1).

Навески гранул (начальная масса m_0) погружали в воду и в нефть. Кинетику сорбции изучали при временах экспозиции: 1 мин, 5 мин, 20 мин, 1

ч, 5 ч и 1 сутки. После каждого интервала гранулы извлекали, удаляли избыток жидкости (кратковременное стекание) и взвешивали (m_t).

Таблица 1

Результаты гравиметрического анализа образцов

Сорбент	Среда	№	m_0 , г	m_t , г					
				1 мин	5 мин	20 мин	1 ч	5 ч	1 сут
Образец № 1	вода	1	0,113	0,145	0,241	0,313	0,377	0,426	0,459
		2	0,138	0,151	0,266	0,364	0,416	0,499	0,629
	нефть	1	0,234	0,556	0,755	0,769	0,931	1,021	1,030
		2	0,358	0,625	0,811	0,826	1,005	1,093	1,111
Образец № 2	вода	1	0,179	0,252	0,513	0,478	0,415	0,517	0,556
		2	0,241	0,317	0,635	0,588	0,501	0,583	0,565
	нефть	1	0,232	0,802	0,849	0,884	1,133	1,101	1,207
		2	0,316	0,980	1,006	1,068	1,299	1,317	1,415
Образец № 3	вода	1	0,132	0,323	0,571	0,416	0,482	0,605	0,681
		2	0,196	0,520	0,783	0,648	0,721	0,747	0,792
	нефть	1	0,197	0,632	0,786	0,833	0,835	0,895	0,918
		2	0,211	0,825	1,009	1,038	1,011	1,062	1,097

Абсолютную сорбционную емкость (C , г/г) рассчитывали по формуле 1 (табл. 2):

$$C = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (1)$$

Таблица 2

Расчетные данные адсорбционной емкости сорбентов

Сорбент	Среда	№	Абсолютная сорбционная емкость C , г/г					
			1 мин	5 мин	20 мин	1 ч	5 ч	1 сут
Образец № 1	вода	1	0,283	1,133	1,770	2,336	2,770	3,062
		2	0,094	0,928	1,638	2,014	2,616	3,558
	нефть	1	1,376	2,226	2,286	2,978	3,363	3,402
		2	0,746	1,265	1,307	1,807	2,053	2,103
Образец № 2	вода	1	0,408	1,866	1,670	1,318	1,888	2,106
		2	0,315	1,635	1,440	1,079	1,419	1,344
	нефть	1	2,457	2,659	2,810	3,884	3,746	4,203
		2	2,101	2,184	2,380	3,111	3,168	3,478
Образец № 3	вода	1	1,447	3,326	2,152	2,652	3,584	4,159
		2	1,653	2,995	2,306	2,679	2,811	3,041
	нефть	1	2,208	2,990	3,228	3,239	3,543	3,660
		2	2,910	3,782	3,919	3,791	4,033	4,199

Кинетика сорбции воды

Анализ табличных данных показал, что сорбция воды происходит интенсивно в первые минуты, с последующим замедлением.

Для образца № 1 наблюдается линейный рост поглощения воды на протяжении всего эксперимента, достигая 0,426 и 0,499 г для двух параллельных измерений через 5 ч. Это указывает на гидрофильную природу поверхности гранул после пиролиза, вероятно, из-за наличия кислородсодержащих функциональных групп (-ОН, -COOH) на поверхности углеродного остатка [2, 6].

Для образцов № 2 и № 3 кинетика сорбции воды отличается пиковым характером: максимальное водопоглощение достигается к 20 мин (0,513 и 0,571 соответственно), после чего наблюдается снижение массы. Данный эффект объясняется процессом набухания остаточных полисахаридов, которые не полностью карбонизовались, с последующим частичным вымыванием низкомолекулярных фракций из матрицы гранулы в водную среду [6].

Кинетика сорбции нефти (нефтепоглощающая способность)

Образец № 1:

- Сорбционная емкость по нефти через 1 сут составила 3,402 и 2,103 г/г. Материал показывает устойчивый рост поглощения углеводородов. Однако по сравнению с модифицированными образцами он уступает по абсолютной емкости, что связано с меньшей общей пористостью и недостаточно развитой гидрофобной поверхностью.

Образец № 2:

- Данный состав продемонстрировал максимальную нефтепоглощающую способность. Через 5 ч сорбции емкость составила 3,746 и 3,168 г/г, а к концу эксперимента – 4,203 и 3,478 г/г. ПРП, содержащий амилозу и амилопектин в определенном соотношении, при пиролизе образует равномерную сетку углеродных нановолокон в матрице гранулы, что способствует капиллярному удержанию нефти.

Образец № 3:

- Показатели нефтепоглощения для этого образца составили 3,660 и 4,199 г/г. Несколько меньшая емкость по сравнению с образцом № 2 может быть обусловлена различиями в структуре ПРП зерен. ПРП здесь имеет более высокую температуру клейстеризации и иную морфологию, что могло повлиять на формирование порового пространства в процессе пиролиза.

Обсуждение механизмов сорбции

Сорбция нефти полученными гранулированными материалами носит сложный полимеханистический характер. Пиролиз смеси ИАИ и ДО приводит к формированию мезопор (2-50 нм). Добавление крахмала увеличивает объем микропор и мезопор за счет выгорания легких фракций полисахаридов.

Поверхность гранул после карбонизации приобретает низкую поверхностную энергию (гидрофобизируется) за счет уменьшения концентрации полярных групп (-ОН и увеличения доли sp^2 -гибридизованного углерода (C=C) [2].

Остаточная органическая матрица (не полностью карбонизованные фрагменты) может набухать в углеводородной среде, увеличивая общую сорбционную емкость.

Заключение

В ходе проведенных исследований установлено:

- Методом тарельчатой грануляции с последующей сушкой и пиролизом получены углеродсодержащие сорбенты на основе композиции ДО/ИАИ.
- Введение 5 % ПРП (в состав смеси-сырца приводит к увеличению выхода карбонизованного остатка (по данным термогравиметрии) и улучшению структурно-механических свойств гранул.
- Установлено, что максимальной нефтепоглощающей способностью (до 4,203 г/г) обладают гранулы, модифицированные ПРП – образец № 2. Сорбция достигает равновесного состояния в интервале от 5 ч до 1 сут.

Полученные материалы могут быть рекомендованы в качестве эффективных сорбентов для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов, а также для очистки сточных вод, что соответствует принципам циклической экономики (переработка отходов в сорбент).

Список литературы:

1. Иванов, А. С. Утилизация избыточного активного ила: современные подходы и технологии / А. С. Иванов, Е. П. Петрова // Экология и промышленность России. – 2022, Т. 26, № 5. – С. 44 – 49.
2. Чесноков, Н. В. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы / Н. В. Чесноков, Микова Н. М., Иванов И. П., Кузнецов Б. Н. // Журнал СФУ. Химия. 2014. №1. – С. 42 – 53.
3. ГОСТ Р 53876-2010. Крахмал картофельный. Технические условия : национальный стандарт : издание официальное : утверждён и введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21.09.2010 г. № 257-ст : взамен : разработан и внесён Техническим комитетом по стандартизации ТК 250 «Крахмалопродукты и картофелепродукты». – Москва : Стандартинформ, 2013. – 11 с.
4. ГОСТ 32159-2013. Крахмал кукурузный. Общие технические условия : межгосударственный стандарт : издание официальное : утверждён и введён в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28.08.2013 г. № 652-ст : взамен : разработан и внесён Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 12 с.
5. Стрельникова, В. О. Исследование влияния режимно-технологических параметров работы тарельчатого гранулятора на качественные показатели удобрения на основе карбамида с наполнителем из фосфогипса с применением математического моделирования / В. О. Стрельникова, Ю. А. Таран, В. М. Фуфаева // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2025, № 72 (98). – С. 66 – 72.
6. Смирнова, Л. К. Модификация пористой структуры углеродных материалов с использованием полисахаридов / Л. К. Смирнова, М. А. Васильев // Журнал физической химии. – 2023, Т. 97, № 2. – С. 231 – 237.