

неорганических материалов».– М., 2002. – С. 278 – 282.

5. Абовян Л.С., Нерсисян Г.А., Харатян С.Л. Активированное горение системы SiO₂ – Al-C и синтез композиционных порошков SiC/Al₂O₃ // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, №2. – С. 51 -55.

КРЕМНИДІҢ ДИОКСИДІНІҢ НЕГІЗІНДЕ ЖҮЙЕЛЕРІН ӨЖ-СИНТЕЗІНДЕ МИКРОҚОСЫМШАЛАРДЫҢ АКТИВТЕНДІРУІ РӨЛІ

Н.Н.Мофа*, С.Х. Ақназаров*, Б.С.Садықов*, А. Асылбек, А.С.Дегтярева**.**

* Жанудың мәселелерінің институты, Әл Фараби ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан

** К.И.Сатпаев атындағы ҚазҰТУ, Алматы, Қазақстан

Байламды суды және амин топ болатын әр түрлі органикалық заттардың қосымшаларының жануды реакцияның активациясы шарттарындағы бастауды заңдылық және SiO₂+Alдің жүйесінің жануы зерттелген. Бастапқы қоспаға қосымшаларды енгізуде оталдыруды индукция мерзімі, жануды кинетика және процесстің термодинамиялық мінездемелері өзгеретінін көрсетілген. Бұл тотықтырғыш – тотықсызғыш реакциялардың дамытуы және синтез жасалған үлгінің қатайту себепші болатын ультрадисперс нитрид қосұларының құрастыруына толығырақ мүмкіндік тугызады.

ROLE OF MICROADDITIVES IN ACTIVATION OF SELF-EXTENDING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF SYSTEMS ON THE BASIS OF THE SILICON DIOXIDE

Mofa* N.N., Aknazarov S.H. *, Sadykov * B. C, Asylbek ** A, Degtjareva A.S. **

* Institute of combustion problems of al-Farabi KazNU, Almaty, Kazakhstan

** K.I.Satpaev KazNTU, Almaty, Kazakhstan

Laws of initiation and burning of system SiO₂+Al in the conditions of activation of reaction of burning by additives of the various organic connections containing bonding water and amino groups are investigated. It is shown that at introduction of additives in an initial mix the induction period of ignition, cinetics of burning and thermodynamic characteristics of process that promotes fuller development of oxidation-reduction reactions and formation of ultradisperse nitride compounds promoting hardening of the synthesized sample.

СОРБЕНТЫ ИЗ ОТХОДОВ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТИ ПРИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВАХ НА ВОДНОЙ АКВАТОРИИ

Кудайбергенов К.К., Мусакулова М.К., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Институт проблем горения,
Казахстан, г.Алматы, kenes_85_85@mail.ru

В этом исследовании рисовая шелуха, которая является отходом сельского хозяйства использована в качестве сорбента для очистки нефтяных загрязнений. Микроструктура и морфология карбонизованной рисовой шелухи были исследованы методами ИК - спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Сорбционная способность рисовой шелухи и абрикосовой косточки, карбонизованных при различных температурах были сравнены. Рисовая шелуха, карбонизованная при 600-700 °С сорбирует > 15,0 г/г тяжелой нефти и <1,5 г/г воды.

Введение

В связи интенсивным развитием нефтяной промышленности и появлением новых источников загрязнения актуальность вопросов охраны природной среды резко возросла. При добыче, транспортировке, переработке и использовании нефти и нефтепродуктов происходит их основное воздействие на окружающую среду.

Нефть - сложный комплекс веществ, состоящий почти из 3000 ингредиентов, большинство из которых легко окисляемы. Поэтому токсическое воздействие нефти и нефтепродуктов на растения и живые организмы чрезвычайно обширно.

Крупными источниками загрязнения окружающей среды являются территориально – произведенные нефтегазовое комплексы и магистральные трубопроводы.

Нефть обладает способностью покрывать тончайшей пленкой огромные участки водной поверхности, что ухудшает газообмен кислорода и диоксида углерода. Одновременно нарушается обмен между тепловой энергией и влагой.

При попадании загрязняющих веществ в воду содержание кислорода в ней резко снижается вследствие окисления им органических веществ и накопления промежуточных продуктов реакции.

Нефть пагубно влияет на планктон, являющийся основным продуктом питания, а следовательно, источником жизни гидробионтов.

Таким образом, все загрязняющие вещества, поступающие в природные воды, обуславливают:

изменение физических свойств воды (нарушение ее первоначальной прозрачности и окраски, возникновение неприятных запахов и привкуса и т.п);

изменение химического состава воды, в частности появление в ней вредных веществ;

образование плавающих загрязнений на поверхности воды и отложений их на дне;

сокращение в воде количества растворенного кислорода в вследствие расхода его на окисление поступающих в водоем органических загрязняющих веществ;

появление новых бактерий, в том числе болезнетворных.

В связи с этим остро встает вопрос о ликвидации нефтяных разливов. Одним из способов их ликвидации является сбор тонких слоев разлитой нефти и нефтепродуктов с поверхности воды при помощи сорбентов [1].

Материалы растительного происхождения, накапливающиеся в значительном количестве в виде отходов различных производств (например, в целлюлозно-бумажной промышленности и сельском хозяйстве), представляют практический интерес в качестве сырья для получения сорбентов, которые могут использоваться для решения многих экологических задач: водоподготовки, очистки сточных вод, газовых выбросов, грунта и т.д. Низкая стоимость, простая технология приготовления сорбентов стимулируют исследования, направленные на получение новых адсорбционно-активных материалов из растительного сырья. В качестве сорбционных материалов предлагаются как рисовая шелуха, так и получаемые при ее переработке аморфный кремнезем разной степени чистоты, активированный уголь и силикатные продукты. Имеется более 30 работ, посвященных получению углеродсодержащих материалов из шелухи риса [2] с использованием разнообразных активаторов. В области разработки технологий получения активированного угля из рисовой шелухи и адсорбентов на его основе лидирует Япония. И все же вопрос о получении сорбентов из отходов производства риса остается до конца не изученным.

Материалы и методы

Подготовка образца

Исследования были выполнены с рисовой шелухой, полученной молотьюбой Казахстанского риса, выращенного в Кзыл-ординской области. Процесс карбонизации образцов проводился в изотермических условиях. Модифицирование образцов проводили во вращающемся реакторе в атмосферной среде при температуре 300-800 °С, далее охлаждали в сушильном шкафу при комнатной температуре.

Температура печи была увеличена линейно от комнатной температуры до заданной температуры карбонизации более чем за 1 ч и далее держалась в заданной температуре 1–5 ч. Образцы были помещены в стеклянные пробирки и хранились при комнатной температуре до их анализа.

Методы определения сорбционной способности адсорбента

Свойства адсорбции нефти были определены с использованием легко воспроизводимой и легко применимой процедуры. 1 г образца помещенный в упаковку из полипропиленовой ткани толщиной 0,1 мм, был опущен в тяжелую нефть на 5 мин. Размер упаковки составляет 70 x 80 мм. Объемная плотность ткани 0,20 д/см³ диаметр полипропиленового волокна 20 мм. Ткань после сорбции нефти подвешена на 5 мин. Была измерена масса сорбированной нефти с и без карбонизированной рисовой шелухи и различие между двумя массами было взято в качестве сорбционной способности.

Анализ

Инфракрасные спектры были сняты на спектрометре Nicolet-320 FTIR.

Микроструктура и микроанализ рисовой шелухи были исследованы СЭМ Quanta 3D 200i (США) в ускоренном напряжении 20 кВ, с усилениями 2500x и давлении 0.003 Па. Анализ был выполнен в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби.

Результаты и обсуждение

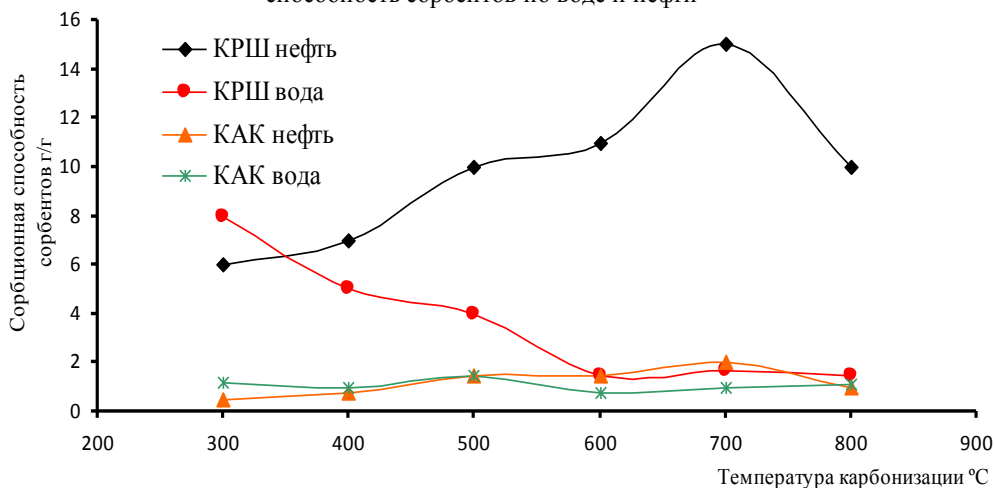
Сорбционная способность рисовой шелухи и абрикосовой косточки карбонизированных при различных температурах

Было исследовано влияние температуры карбонизации на сорбционную способность карбонизированной рисовой шелухи по нефти. Рисунок 1 показывает зависимость количества тяжелой нефти, сорбированной 1 г образцом от температуры карбонизации. Количество сорбированной нефти увеличивается до 600-700 °С и затем уменьшается с повышением температуры карбонизации. Максимальное значение сорбированного количества тяжелой нефти (15 г/г) наблюдается при 700 °С. Улучшение сорбционной способности сорбента по нефти с повышением температуры можно объяснить изменением его морфологии и состава. Как показано на рисунке 5 при более высоких температурах появляются микропоры меньшего размера. Образование пор с маленькими размерами способствует удерживанию сорбированной нефти. Кроме того увеличивается содержание аморфного углерода и оксида кремния. Сам SiO₂ обладает высокой адсорбирующей способностью. Понижение сорбционной способности сорбента по нефти при повышении температуры выше 700°С объясняется уплотнением материала с увеличением содержания кристаллических частиц при высокой температуре, т.е. аморфная фаза кристаллизуется.

Результаты сорбции воды также показаны на рисунке 1. Количество сорбируемой воды постепенно уменьшается с повышением температуры карбонизации. 1 г рисовой шелухи при высокой температуре (700-800 °С) сорбирует 1,5 г воды. Повышение температуры карбонизации приводит к увеличению содержания углерода, что способствует снижению сорбционной способности сорбента по воде, т.е. сорбент становится более гидрофобной. Установлено, что сорбция воды более чувствительна к температуре карбонизации, чем сорбция нефти.

Сорбционная способность по нефти и воде рисовой шелухи была сравнена с абрикосовой косточкой, карбонизированных при различных температурах. По сравнению с карбонизированными абрикосовыми косточками (КАК), карбонизированная рисовая шелуха (КРШ) имеет наибольшую сорбционную емкость и, следовательно, является наиболее перспективным для применения очистки воды от нефти и нефтепродуктов. Низкая сорбционная способность карбонизированной абрикосовой косточки по воде и нефти объясняется большим размером пор и большой плотностью материала. Наличие макропор в КАК приводит к вытеканию сорбированной нефти (Рис. 5 (Г)).

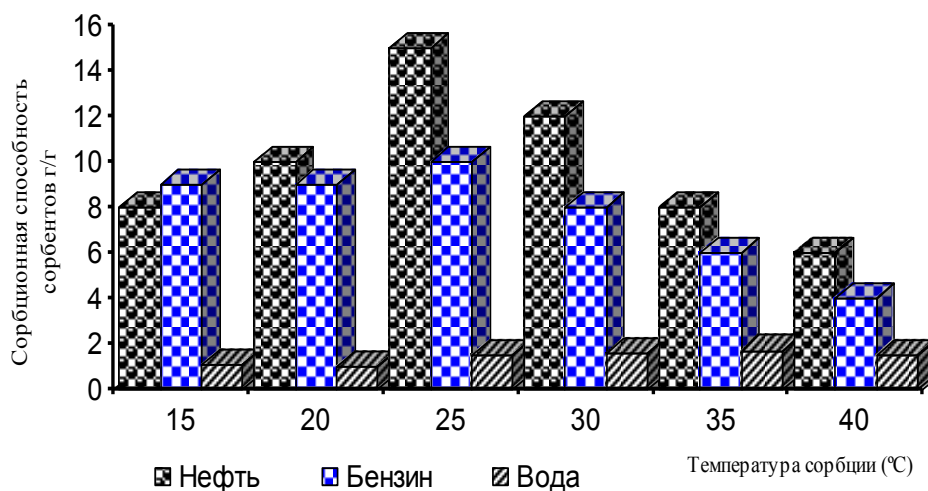
Рисунок 1 - Влияние температуры карбонизации на сорбционную способность сорбентов по воде и нефти



Влияние температуры сорбции на сорбционную способность КРШ

На Рис. 2 показано влияние температуры сорбции на сорбционную способность КРШ. Видно, что с ростом температуры сорбционная емкость КРШ начинает увеличиваться. Это увеличение может быть связано с уменьшением вязкости нефти при высоких температурах, что является благоприятным условием для проникновения в пор и оставаться между шероховатостью поверхности до достижения максимальной величины сорбции нефти при 25 °С. При низких температурах высокая вязкость нефти может закупорить поры и препятствует нефти проникнуть внутрь. С повышением температуры выше 25 °С сорбционная способность КРШ начинает уменьшаться, поскольку образуются летучие фракции, которые приводят к освобождению нефти из КРШ.

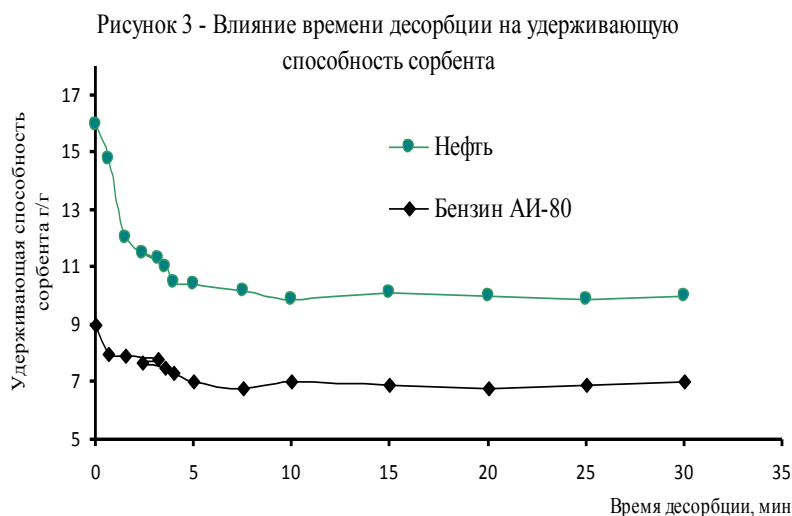
Рисунок 2 - Влияние температуры сорбции на сорбционную способность КРШ по нефти и воде



Сорбция и удержание нефти

Результаты, показанные на рис. 3, показывают, что удерживающая способность сорбента по нефти зависит от вязкости нефти. Высокая вязкость тяжелой нефти влияет на капиллярные проникновения нефти в узкие поры сорбента (Рис. 5). Как видно из рисунка в каждой кривой существуют три зоны: в первой зоне, т.е. в начальной стадии высвобождения, который проходит в течение первых минут, скорость выхода очень высокая, во второй или в переходной зоне высвобождение проходит от 1 до 5 минут, в котором скорость высвобождения снижается, третья зона является зоной устойчивого состояния, в течение которого при дополнительном времени количество высвобожденной нефти незначительна.

Бензин, как правило, освобождается от сорбента быстрее по сравнению с тяжелой нефтью. Кривая по бензину имеет только две зоны. Эти результаты согласуются с данными [3], по изучению сорбции и десорбции на хлопке нетканого волокна.



Результаты сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и ИК – спектроскопии карбонизованных сорбентов

На Рис. 4 показаны ИК спектры карбонизованной рисовой шелухи. В ИК – спектре карбонизованной рисовой шелухи доминируют полосы диоксида кремния, также как и углеродсодержащие материалы. Данные показывают, что биогенный кремнезем, в составе рисовой шелухи присутствует в двух формах: а-кristобаллит и тридимит. Основная адсорбционная полоса 1095 см^{-1} является синглетом со слабо выраженными выступами. Это типично для спектра тридимита. Полосы синглета при 802 см^{-1} , 666 см^{-1} и в 463 см^{-1} являются типичными для кристаллической решетки кристобаллита. Широкий диапазон частот около 3400 см^{-1} обусловлен наличием на поверхности гидроксильных групп и хемосорбированной воды. Полоса при 1641 см^{-1} появляется из-за водородной связи группы С=О. Пики при 2849 см^{-1} и 2921 см^{-1} определяются как С — Н симметрические и асимметричные отрезки радикалов метиленовых групп на поверхности. Двойные пики около 1370 см^{-1} определяются колебаниями С — О карбоксильных групп. Полоса с максимумом при 1095 см^{-1} связана с колебаниями С — ОН связи, такое волновое число также характерно для валентных колебаний силоксановых групп [4,5].

На рис. 5 представлена микроструктура КРШ (карбонизованная рисовая шелуха) и КАК (карбонизованная абрикосовая косточка). Структуры КРШ 300 и КРШ 500 карбонизованные при 300-500 °С показаны на Рис. 5 (А) и (Б), соответственно. Как видно, стены ячейки вокруг пор раздробленные и некоторые упорядочены. КРШ 500 имеет менее раздробленную внутреннюю структуру и более толстые стены ячейки, давая меньше пор чем КРШ 300. Нагревание до 700 °С (КРШ 700) приводит к появлению некоторой "гладкости" с очень маленькими порами (Рис. 5 (В)) и внутренние стены, очевидно, могут быть сплавлены вместе. Стены ячейки вокруг пор исчезли, и очень маленькие поры рассеяны на гетерогенной поверхности [6]. Микроструктура КАК 700 (Рис. 5 (Г)) отличается от КРШ. На Рис. 5 (Г) показано, что на поверхности абрикосовой косточки были найдены большие поры чем на КРШ, и КАК является очень плотным материалом. Поэтому сорбент имеет низкую способность к сорбции. Это может быть объяснено меньшим задержанием этих продуктов в капиллярах и в порах абрикосовой косточки.

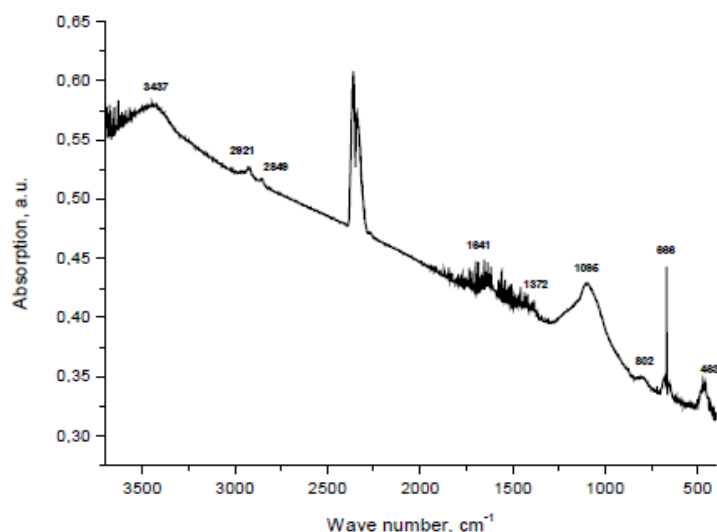


Рисунок 4 – ИК – спектр рисовой шелухи карбонизированной при 700°C

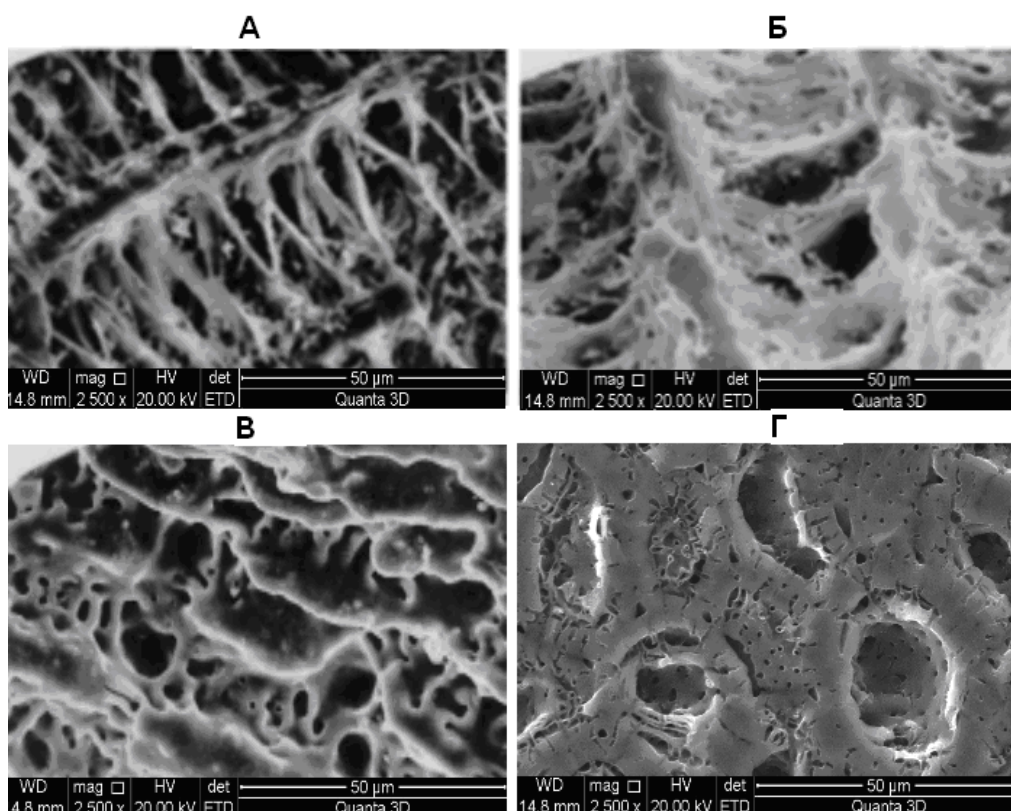


Рисунок 5 - СЭМ снимки карбонизированной рисовой шелухи (КРШ) и абрикосовой косточки (КАК); КРШ 300 (А), КРШ 500 (Б), КРШ 700 (В) и КАК 700 (Г)

Заключения

В этом исследовании была проведена сорбция нефти, бензина, воды карбонизированной рисовой шелухой. Рисовая шелуха карбонизованная при 700 °С сорбирует > 15,0 г/г тяжелой нефти и <1,5 г/г воды, и применима как сорбент для очистки нефтяных разливов.

Сорбент, полученный карбонизацией рисовой шелухи, показывает высокую производительность и открывает возможности для ее практического применения для удаления разлитой нефти и нефтепродуктов от поверхности водоемов.

Список литературы

1. Бурханов Б.Ж., Жолбаева Г.А. Ликвидация нефтяных разливов с помощью растительных отходов // Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса. - Алматы-Кызылорда, 2004. – С. 411-417.
2. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Российский химический журнал (Журн. Российского хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. 48. №3. С. 116–124.
3. Choi, H. M.; Kwon, H.; Moreau, J., (1993). Cotton nonwovens as oil spill cleanup sorbents., Text. Res. J., 63 (4), 211-218.
4. A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis, H. M. H. Gad, Mater. Lett., 57, 2003, 1723-1731
5. V. Srivastava, I. Mall, I. Mishra, J. Haz. Mater., 134, 2006, 257-267.
6. Moonjung Kim^a, Suk Hoo Yoon^b, Eunsoo Choi, Bogim Gil LWT 41 (2008) 701-706

SORBENTS FROM AGRICULTURAL WASTES FOR UTILIZATION OF THE CRUDE OIL AT ACCIDENT SPILLS ON WATER AREA

Kudaybergenov K.K., Musakulova M.K., Ongarbayev E.K., Mansurov Z.A.

Institute of combustion problems of al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan.
kenes_85_85@mail.ru

In this study, rice husks are used as sorbent for cleanup oil pollution. Microstructure and morphology carbonized rice husks were investigated by FTIR spectrometry and scanning electron microscopy (SEM). Sorption capacity of rice husk and apricot stone carbonized at different temperature were compared. Rice husks carbonized at 600-700 °C absorbed >15.0 g/g of heavy oil and <1.5 g/g of water.

АПАТ КЕЗІНДЕ СУ БЕТІНЕ ТӨГІЛГЕН МҰНАЙДЫ ТАЗАЛАУҒА АРНАЛҒАН АУЫЛШАРУАШЫЛЫҚ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН АЛЫНҒАН СОРБЕНТТЕР

Құдайбергенов К.К., Мұсақұлова М.К., Оңғарбаев Е.Қ., Мансұров З.А.

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Жану проблемалар институты, Қазақстан,
Алматы қаласы, kenes_85_85@mail.ru

Бұл жұмыста ауыл шаруашылығының қалдығы болып табылатын күріш қауызы, мұнаймен ластанған суды тазалауға арналған сорбент ретінде қолданылды. Көміртектенген күріш қауызының микроқұрылысы мен морфологиясы ИҚ - спектроскопия және сканирлеуші электронды микроскоппен (СЭМ) зертелді. Әртүрлі температурада көміртектенген күріш қауызы мен өрік сүйегінің мұнайды сорбциялау қабілеті салыстырылды. 600-700 °C-та көміртектенген күріш қауызы > 15,0 г/г ауыр мұнайды және <1,5 г/г суды сорбциялайды.