



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ОРГАНИЧЕН СИНТЕЗ И ГОРИВА”

инж. Даниела Божидарова Ангелова

**ПОЛУЧАВАНЕ НА СОРБЕНТ ЗА ОЧИСТВАНЕ НА НЕФТЕНИ
РАЗЛИВИ ЧРЕЗ ПИРОЛИЗ НА ОРИЗОВИ ЛЮСПИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност 5.10 Химични технологии

(Технология на природните и синтетични горива)

Научни ръководители: Доц. д-р инж. Снежанка Узунова

Доц. д-р инж. Иван Узунов

Научно жури: 1. Доц. д-р инж. Радостин Николов – председател на журито

2. Доц. д-р инж. Кирил Станулов – рецензент

3. Доц. д-р инж. Лако Лаков – рецензент

4. Проф. дхн Димитър Механджиев

5. Доц. д-р инж. Иван Узунов

София, 2014

Дисертационният труд е написан на 129 страници и съдържа 60 фигури и 27 таблици. Цитирани са 102 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Органичен синтез и горива”, състояло се на 30.10.2013 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 02.06.2014 год. от 14.00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Въведение, цел и задачи

Нефтът е стратегическа суровина, финансов еквивалент на златото. Като основен енергоносител той е “двигател” на световната икономика, но едновременно с това и един от големите замърсители на околната среда.

Нефтените разливи са глобален проблем. Количеството нефт и нефтопродукти, попаднали в хидросферата според данни на Международната морска организация се движи от 2.4 до 24 милиона тона годишно.

Черноморският басейн е едно от местата с висока степен на замърсеност, предизвикана от азотни и фосфорни съединения, нефтопродукти, тежки метали и други химически отпадъци. Една от причините е, че Черно море е почти изолирано, но с огромен водосбор. В него всяка година попадат около 110 000 тона нефтопродукти като основните онечиствания постъпват от реките Дунав и Днестър. Замърсяването с нефтопродукти е вторият по значимост проблем на крайбрежните екосистеми, след замърсяването с тежки метали.

Ликвидирането на нефтените разливи е дейност с многопланов научно-технически характер. За решаването на този проблем се прилагат различни подходи. Едно от направленията, свързани с търсене на решения на проблема, е разработването на нови ефективни сорбенти от евтини и достъпни суровини. На това изискване отговарят биосорбентите, получавани от възобновяеми отпадни лигнино-целулозни материали.

Чрез преработване на отпадъците от селското стопанство и хранително-вкусовата промишленост и превръщането им в ефективни сорбенти се решават два проблема, свързани с опазване на околната среда: произвеждат се продукти с практическа приложимост и добавена стойност и се намаляват разходите по депониране и управление на отпадъка.

Растителните отпадъци могат да се използват директно за почистване на нефтени разливи или да се подложат на термообработка, в резултат на която пористата структура и лиофилност на материала се променят, а нефтопоглъщаемостта нараства в пъти.

Оризите люспи се явяват голямотонажен селскостопански отпадък. В България годишното производство на ориз надхвърля 57 000 тона като една пета от това количество се пада на оризовите люспи.

Един от възможните варианти за преработване на оризовите люспи е пиролизът им при контролируеми условия. Процесът е свързан с получаването на композитен C/SiO₂ материал, който може да бъде използван като сорбент за почистване на води от органични замърсявания, като бензен, фенол, багрила, нефт и нефтопродукти.

Цел на настоящия дисертационен труд е определяне на основните физико-химични показатели на пиролизирани оризови люспи, които оказват влияние върху ефективността и кинетиката на сорбция, при използването им като сорбенти за отстраняване на нефт и нефтопродукти от водна повърхност.

Резултатите от изследванията са принос в областта на материалознанието и екологията, свързан с изясняване на връзката получаване-ефективност при почистване на хидросферата от нефтени разливи. Те могат да служат като основа за разработването на ефективни сорбенти на основата на растителни отпадъци.

За постигане на поставената цел бяха решени **следните задачи:**

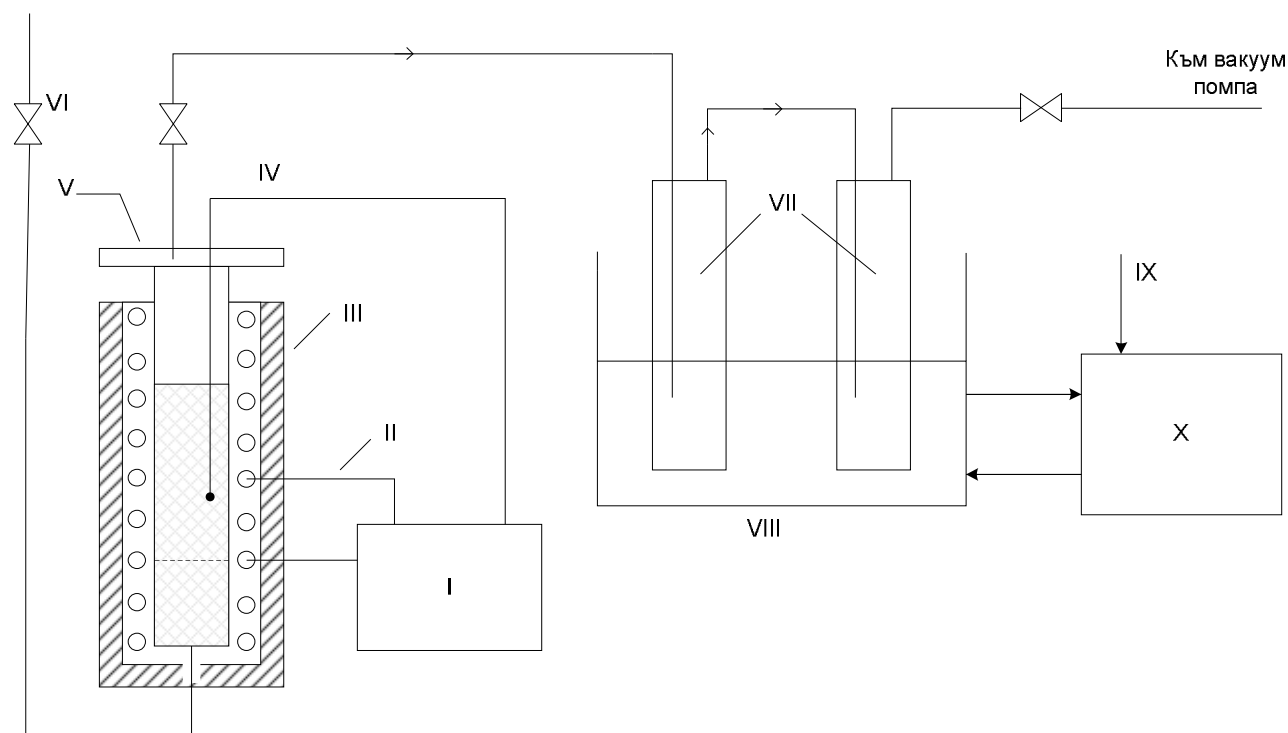
- Анализ на съвременните методи и средства, които се използват за почистване на нефтени замърсявания от водни обекти;
- Разглеждане на възможностите за получаване на нефтопоглъщащи сорбенти от отпадни селскостопански производства;

- Изследване потребностите на България от нефтопоглъщащи сорбенти и обосновка на избора на суровина за тяхното производство;
- Получаване на сорбенти чрез бавен пиролиз на оризови люспи, при различни температури;
- Охарактеризиране на изходната суровина и твърдите пиролизни композити, чрез подходящи аналитични методи;
- Определяне на зависимостта между физико-химичните характеристики на сорбентите, включително количеството и вида на отложените върху повърхността съединения и сорбционната ефективност на материалите по отношение на нефт и нефтопродукти;
- Прилагане на различни модели за определяне на кинетиката и механизма на сорбция в зависимост от вида на нефтопродуктите, гранулометричния състав и съдържанието на повърхностни съединения на сорбента;
- Определяне на оптималните стойности на физико-химичните показатели на сорбент от карбонизирани оризови люспи с максимална ефективност за отстраняване на нефт и нефтопродукти от водна повърхност.

I. Получаване на карбонизирани оризови люспи при различни температури на пиролиз

1. Лабораторна инсталация за пиролиз на оризови люспи; условия за пиролиз

Използваните оризови люспи са с произход България, реколта 2010 година, регион Пазарджик. Измитите с вода люспи бяха изсушени при 110 °C до влагосъдържание под 5 %. Сушени оризови люспи, с преобладаващ размер на частиците над 2 mm, бяха пиролизирани при различни, предварително определени, температури. Схема на лабораторната инсталация за пиролиз е представена на Фиг. 1.



Фигура 1: Схема на лабораторна инсталация за пиролиз

I – терморегулатор, програматор; *II* и *IV* – термодвойка (ТД); *III* – електрическа пещ; *V* – реактор; *VI* – кран; *VII* – кондензатори; *VIII* – охладител; *IX* – охлаждащ агент; *X* – термостат;

Процесът на пиролиз се осъществява във вертикален реактор в статичен слой (*V*) оборудван с терморегулатор (*I*), при остатъчно налягане

1.33 Pa. Реакторът е снабден с линия за провеждане на процеса и в инертна атмосфера (кран *VI*). Той има размери 240 mm дължина, от които 170 mm са зона на нагряване и 40 mm вътрешен диаметър. Температурата в реактора се повишава линейно, от стайна температура до необходимата стойност, със скорост $4\text{ }^{\circ}\text{ min}^{-1}$ и задържане 3 часа. Времето, през което температурата остава константа, се дефинира като “време на пиролиз”. Пробата се изважда от реактора след охлаждането на системата до стайна температура при атмосферно налягане. Част от отделените при пиролиза флуиди се отделят чрез кондензация (*VII*). Кондензаторите се охлаждат с вода, чиято температура е $2 - 3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

II. Изследване влиянието на температурата на пиролиз върху фазовия състав, структурните, морфологични и повърхностни характеристики на пиролизирани оризови люспи

1. Изследване влиянието на температурата на пиролиз върху фазовия състав, структурните и морфологични характеристики на пиролизирани оризови люспи

Охарактеризиране на сурови оризови люспи

Суровите оризови люспи (СОЛ) са изградени от целулоза, хемицелулоза, лигнин и други органични (смоли, восъци, белтъчини, дъбилни вещества и др.) и неорганични примеси (Si, Al, Mn, Fe, Na, K, Mg, Ca и др.).

Масовите и атомни проценти на основните елементи C, Si и O в СОЛ, определен чрез EDS анализ, е представен в Табл. 1. Анализът е извършен с микроскоп JEOL – Superprobe 733.

Таблица 1: Масови и атомни проценти на основните елементи в СОЛ

Елемент	Масови %	Атомни %
C	30.25	39.13
O	53.28	51.75
Si	16.47	9.12

Проведеният органичен микроанализ, който се състои в изгаряне на пробата в окислителна среда, дава следния състав на оризовите люспи, Табл. 2.

Таблица 2: Микроанализ на СОЛ

Количество проба, mg	H ₂ O, mg	CO ₂ , mg	H, %	C, %	Остатък, mg
5.98	2.35	8.60	4.37	39.24	1.27

Според тези данни въглеродородната фаза в оризовите люспи съставлява около 79 mass %.

Съдържанието на неорганични примеси в СОЛ бе определено на Рye Unicam SP 192 пламъков атомно абсорбционен спектрометър. Резултатите са представени в Табл. 3.

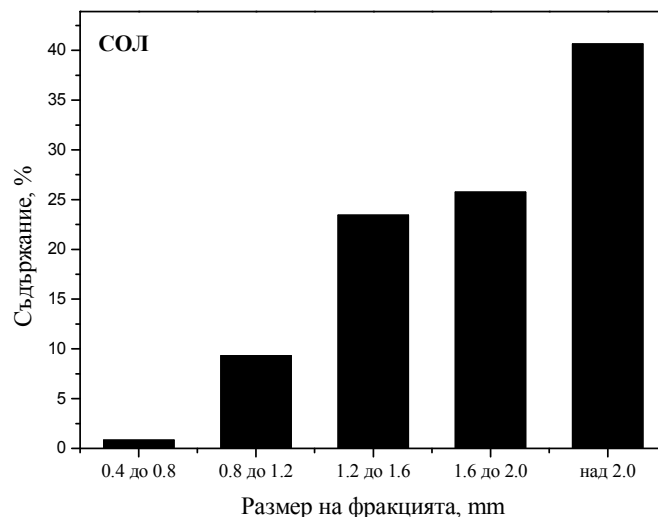
Таблица 3: Елементен състав на СОЛ

Елемент	Количество, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
K	580
Na	370
Fe	330
Ca	103
Cu	12
Mn	10
Zn	7
Mg	5

Ниското съдържание на неорганични примеси в пепелния остатък е основание по-надолу да говорим за фаза от SiO₂ в твърдите пиролизни остатъци.

Големината на специфичната повърхност на оризовите люспи, определена чрез В.Е.Т. метод възлиза на 4 m².g⁻¹. Измерванията на специфичната повърхност по В.Е.Т., за всички анализирани проби, са направени с апарат Area Meter, Strolein.

Гранулометричният състав на СОЛ е представен на Фиг. 2.



Фигура 2: Гранулометричен състав на сурови оризови люспи

Според тези данни в СОЛ преобладаващите частици с размер по-голям от 2.0 mm са 40.6 mass %.

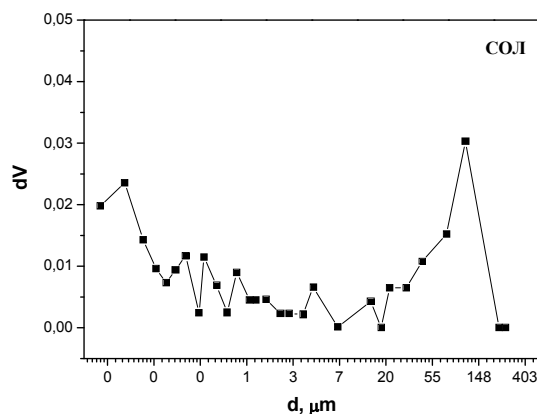
Насипната плътност на СОЛ е 0.105 g.cm^{-3} .

Живачната порометрия на всички изследвани проби са определени на апарат AutoPore 9200, MICROMERITICS. Данните за СОЛ са представени в Табл. 4.

Таблица 4: Структурни характеристики на сурови оризови люспи определени чрез живачна порометрия

Характеристики	СОЛ
Общ обем на порите, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.229
Пористост, %	5.075
Обща повърхност на порите, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	3.867
Среден диаметър на порите, μm	0.237
Относителна плътност, g cm^{-3}	1.036

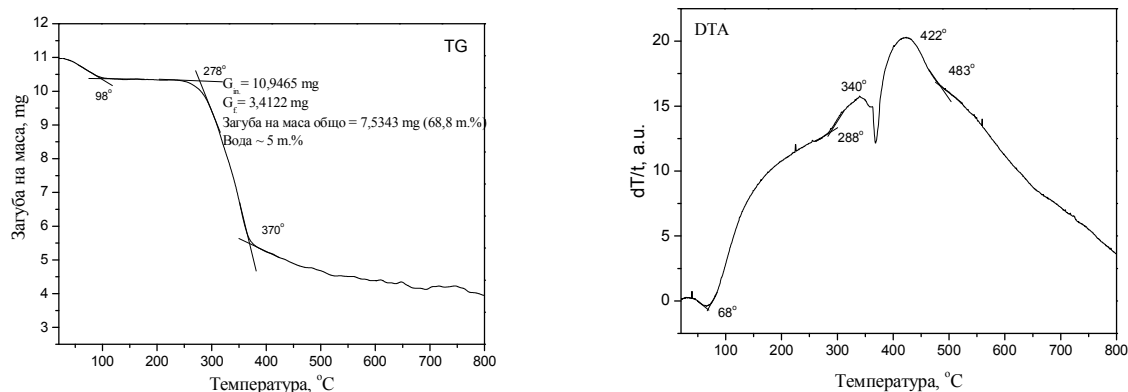
Диференциалното разпределение на обема на порите по отношение на техния диаметър е представено на Фиг. 3.



Фигура 3: Крива на диференциално разпределение на обема на порите по отношение на техния диаметър за сурови оризови люспи

Както се вижда от разпределителната крива порите с обем, принадлежащ на интервал от 10 до 260 μm , заемат приблизително 31 % от всички пори. Разликата до 100 % принадлежи на пори с диаметър от 0.04 до 10 μm .

Термичният анализ на СОЛ бе проведен в инертна среда, а този на пиролизираните проби във въздушна. Анализът бе проведен на апарат SETARAM *LabsysEvo*, оборудван с масспектрометричен детектор (ТА/MS) в корундов тигел при скорост на нагряване $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Данните от него за СОЛ бяха използвани за определяне на температурите на пиролиз при получаването на различните проби, Фиг. 4.

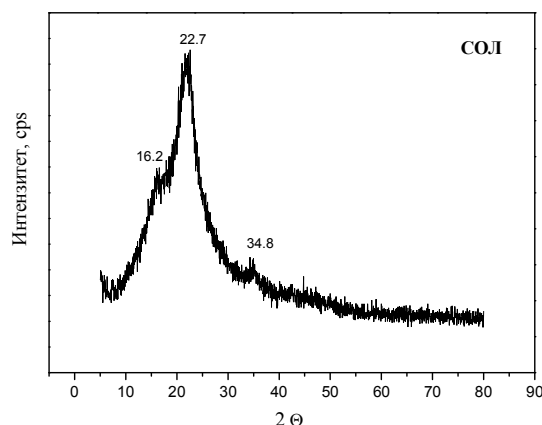


Фигура 4: TG/DTA криви на сурови оризови люспи, снети в инертна атмосфера (Ar)

Наблюдаваните пикове в DTA кривата са свързани с термичната деструкция на лигнино-целулозната матрица на люспите. Хемицелулозата се разгражда в интервала 278 – 340 °С. Целулозата се разгражда в интервала 380 – 480 °С като процесът протича с най-голяма скорост при 422 °С. В сравнение с горните два компонента, лигнина се разгражда по-трудно и неговото разлагане протича в целия температурен интервал от 200 – 1000 °С.

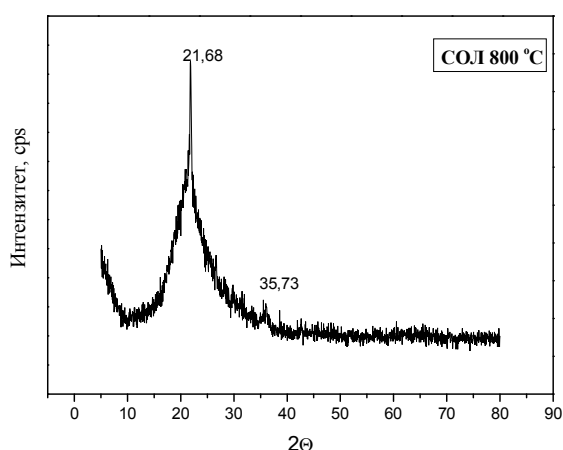
Наблюдаваните ефекти са свързани с различната структура на съединенията, изграждащи оризовите люспи. Продуктите от разграждане на хемицелулозата (ксилоза, арабиноза) формират около 20 % от твърдия пиролизен остатък. Тя притежава неопределена аморфна структура, богата на разклонения, които лесно се отделят при ниска температура, формирайки продукти като CO, CO₂, H₂O и някои въглеводороди. Целулозата е изградена от дълги полимерни вериги, съдържащи глюкозидни групи. Тя притежава добре подредена и здрава структура, в която липсват разклонения. Това определя високата ѝ термична стабилност. Характерното е, че продуктите от разграждане на целулозата формират около 6 % от твърдия пиролизен остатък, докато тези от разграждане на лигнина – над 45 % от него.

Данните от рентгенографския анализ както за СОЛ, така и за пиролизираните проби, бяха снети от дифрактометър Philips ADP 15 при излъчване Cu K_α. Данните са получени за 2 θ в интервала от 10 ° до 90 °, със стъпка 0.02 ° и скорост 2 s/стъпка. Хибридната органо-неорганична природа на СОЛ се потвърждава и от данните на рентгенофазовия анализ (Фиг. 5).



Фигура 5: Рентгенограма на суровите оризови люспи

Рентгенографските данни са типични за лигнино-целулозен материал. Двойният дифракционен максимум отчита присъствието на целулоза, а уширението на пика е свързано със съдържащия се в оризовите люспи лигнин както и хидратиран аморфен SiO_2 . Същевременно пепелният остатък, получен след изгаряне на люспите във въздушна среда при 800 °C, по рентгенографски данни е смес от две нискотемпературни форми на силициевия диоксид: кристобалит (~64 об.%) и тридимит (~36 об.%) – двоен пик с максимум при 21.9 ° и пик при 36 ° съответно, Фиг. 6.



Фигура 6: Рентгенограма на изгорени във въздушна среда оризови люспи

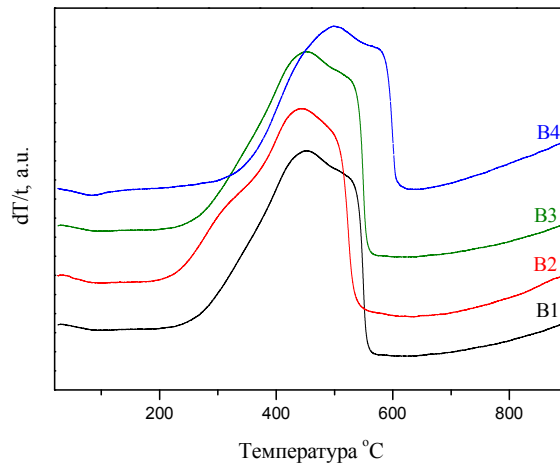
Въз основа на данните от термичния анализ бяха определени 4 температури за пиролиз на оризовите люспи: 250 °C (проба В1 с добив 68

%), 350 °C (проба В2 с добив 61 %), 480 °C (проба В3 с добив 57 %) и 700 °C (проба В4 с добив 46 %). Твърдият остатък след пиролиз представлява хомогенна маса с черен блестящ цвят, която променя формата и размера на СОЛ.

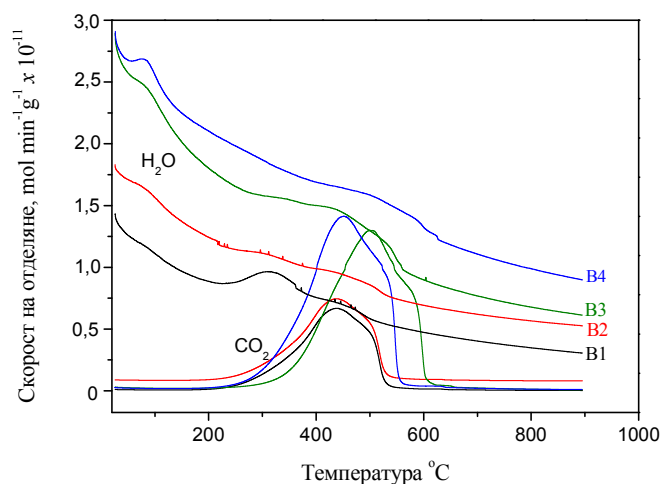
Влияние на температурата на пиролиз върху фазовия състав, структурните и морфологични характеристики на пиролизираните оризови люсти

Провеждането на пиролизата при различни температури води до получаването на твърди пиролизни остатъци с различни структурни характеристики и фазов състав.

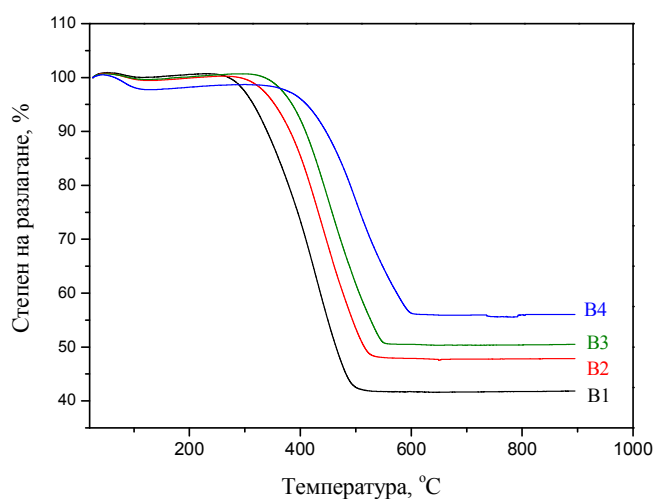
Видът на DTA и TG кривите на проби В1–В4, както и профилът на кривите, отчитащи масспектрометрично състава на отделящата се газова фаза, са представени на Фиг. 7-9.



Фигура 7: DTA криви на проби В1 – В4



Фигура 8: TA-MS криви на проби B1 – B4



Фигура 9: TG криви на проби B1 – B4

Термоаналитичните данни показват, че проба B1 съдържа в себе си част от неразградената лигнино-целулозна матрица. Екзотермичният ефект в интервала 210 – 370 °C се дължи на разграждане на остатъчните хемицелулоза и целулоза, съдържащи се в пробата. Разграждането на целулозните ядра е свързано с отделяне на вода и малко количество CO₂.

Вторият екзотермичен ефект с максимум при 440 °C отговаря на деструкцията на лигнина, завършваща при 540 °C. В резултат на

разграждането на кондензираните фенолни ядра на лигнина се отделя главно CO_2 .

Резултатите от анализа на останалите три проби потвърждават тенденциите в термичното поведение на лигнино-целулозния материал, изграждащ оризовите люспи, в зависимост от температурата на получаване на пробите.

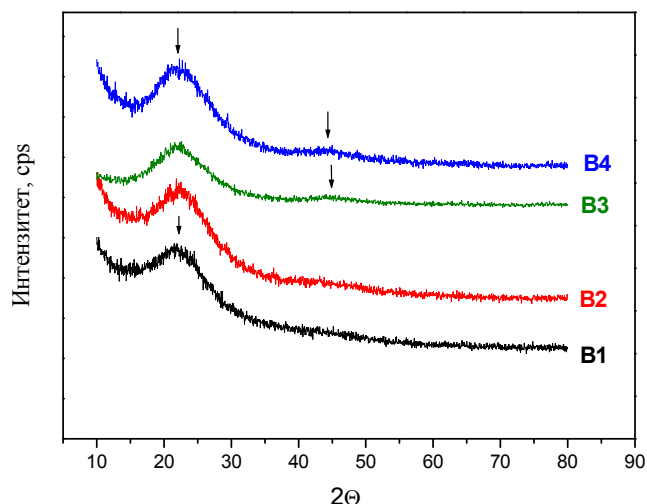
Установено беше, че с повишаване на температурата на пиролиз, въглеродното съдържание, както и съотношението C/SiO_2 в пробите, намалява, Табл. 5.

Таблица 5: Изменение на въглеродното съдържание и отношението C/SiO_2 от температурата на пиролиз

Проба	Температура на пиролиз, °C	Въглеродно съдържание в остатъка, mass %	Отношение C/SiO_2
B1	250	58	1.38
B2	350	52	1.08
B3	480	49	0.96
B4	700	44	0.85

Във връзка с посоченото по-горе следва, че и в четирите проби идентифицираната въглеводородна фаза представлява смес от чист въглерод и неразградени остатъци от лигнино-целулозния материал. Количеството на този остатък, както и отношението C/SiO_2 намалява с увеличаването на температурата на пиролиз.

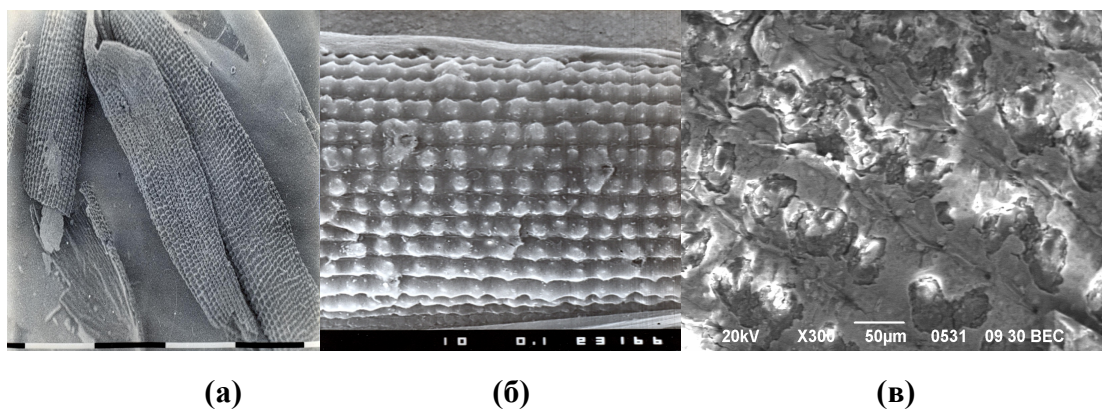
Данните от рентгенофазовия анализ на пробите B1 – B4 (Фиг. 10) потвърждават резултатите от термичния анализ и показват, че във фазово отношение те представляват хибридна смес от аморфен SiO_2 и въглерод.



Фигура 10: Рентгенограми на пробите B1 – B4

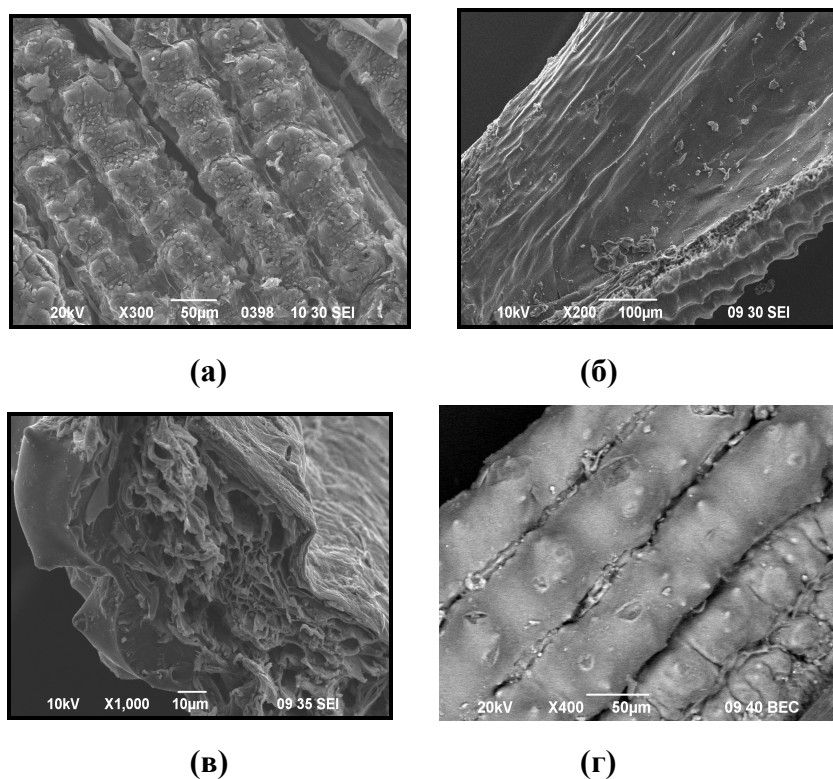
В процеса на пиролиз, успоредно с разграждане на органичния материал и разкъсване на връзките между SiO_2 и органичната матрица, Si-O групи се свързват една с друга, при което се получават ниско-температурни форми на кристалобалит и тридимит. Видът на рентгенограмите потвърждава формирането на пориста структура на пробите. Халото наблюдавано при $2\theta - 22^\circ$ отговаря на присъствието на аморфен SiO_2 , но също така показва наличието на типична турбостратична структура с разстояние между междинните графенови слоеве значително по-голямо от това в графита. Халото при $2\theta - 44^\circ$ е характерно за карбонизирана целулоза и отразява първоначалното формиране на (100) равнини, свързани с графитната структура. Ефектите стават по-изразени с увеличаване на температурата на пиролиз.

Промяната в морфологията на външната и вътрешната повърхност на оризовите люспи, при пиролиз, е показана на Фиг. 11 и 12. Тя бе определена чрез сканираща електронна микроскопия с микроскоп JEOL – Superprobe 733, при подходящо увеличение.



Фигура 11: Микрография на външна (а), вътрешна (б) повърхност на сурови оризови люспи; (в) снимка на обратно отразени електрони (BEI)

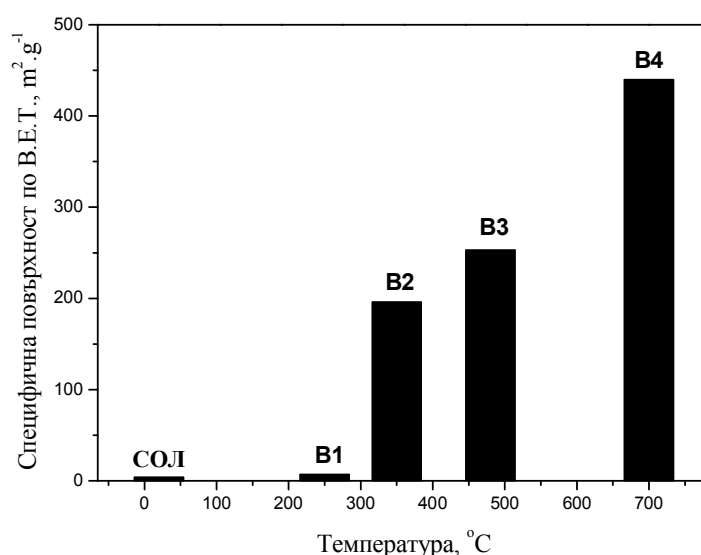
Външната повърхност на СОЛ притежава ръбеста структура с продълговат профил и оформени издатини. Вътрешният епидермис притежава характерна влакнеста структура. Снимката на обратно отразени електрони (BEI) показва, че силициевият диоксид е равномерно разпределен преимуществено във външния епидермален слой на люспата.



Фигура 12: Микрография на: (а) карбонизирани оризови люспи; (б) външна и вътрешна повърхност (епидермис) на пиролизирани оризови люспи; (в) напречно сечение и (г) BEI на външна повърхност на пиролизирани оризови люспи

Пиролизата води до появата на пукнатини върху външната повърхност на оризовите люспи, Фиг. 12 (а). Малките зрънца и влакната от външния епидермис намаляват размерите си. Независимо от това, в твърдия пиролизен остатък, структурата на външния епидермис се запазва. Това означава, че след карбонизация на лигнино-целулозните компоненти, изграждащи клетъчните стени, твърдият пиролизен остатък запазва скелета на полизахаридните вериги, в които остава диспергиран аморфен SiO_2 , Фиг. 12 (г). След пиролиз тънкият слоест вътрешен епидермис остава непроменен, Фиг. 12 (б). В резултат от интензивното отделяне на летливи продукти, във вътрешната структура на оризовите люспи, се образуват пори с различни размери, грапава повърхност и неправилна форма, Фиг. 12 (в).

Увеличаването на температурата на пиролиз води до нарастване на специфичната повърхност на получените материали. Тази промяна варира в интервала от 7 до $440 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, Фиг. 13.



Фигура 13: Зависимост на специфичната повърхност по В.Е.Т. от температурата на пиролиз

Увеличаването на специфичната повърхност е свързано с увеличаване на количеството на газообразните продукти с повишаване на температурата на пиролиз. Съдържанието на влага в карбонизираните оризови люспи е до 5 % и е свързано със сорбцията на атмосферна влага.

Пористите характеристики на пиролизираните проби са представени в Табл. 6.

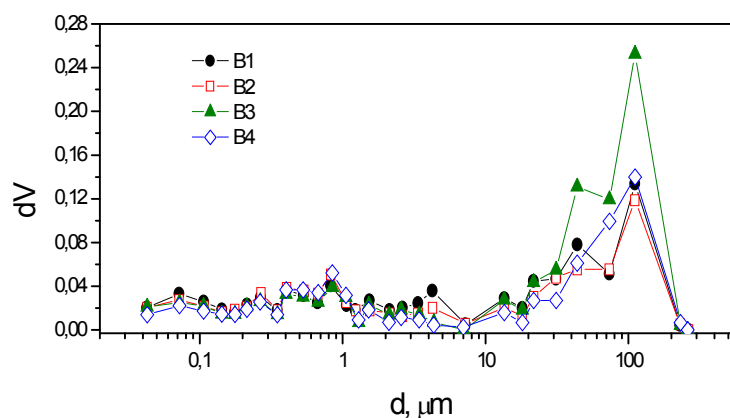
Таблица 6: Характеристики на проби B1 – B4 определени чрез живачна порометрия

Характеристики	B1	B2	B3	B4
Общ обем на порите, cm^3g^{-1}	0.898	0.814	1.053	0.778
Пористост, %	52.38	52.04	57.09	52.95
Обща повърхност на порите, m^2g^{-1}	6.652	6.369	5.869	5.164
Среден диаметър на порите, μm	0.540	0.511	0.718	0.603
Относителна плътност, g cm^{-3}	0.583	0.640	0.542	0.680

Установено беше, че пиролизираните проби притежават от 4 до 5 пъти по-висок общ обем на порите и около 2 пъти по-висока пористост в сравнение със суровите оризови люспи.

Експерименталните резултати показват, че пористостта, респективно общият обем на порите, на проби B1, B2 и B4 имат близки стойности, докато тези за проба B3 са по-високи с около 9 %. Пробата B3 се характеризира и с най-голям общ обем на порите, най-голям среден диаметър на порите и най-ниска относителна плътност.

Диференциалните криви на разпределението на обема на порите в зависимост от диаметъра им, за проби B1 – B4, са представени на Фиг. 14. Диференциалните криви са подобни, което показва, че всички проби притежават пори с размери в един и същ интервал от стойности. Главният дял на всички пори принадлежи на пори с голям обем и диаметър в интервала 50 – 200 μm .



Фигура 14: Разпределение на порите по размер на пиролизираните материали

Максималният пик на диференциалните разпределителни криви за всичките четири проби отговаря на диаметър със стойност 111.5 μm . Този максимум съответства на процент от общия обем на порите, както следва: проба B1 – 14.9 %, B2 – 14.6 %, B3 – 24.0 % и B4 – 18.0 %.

Резултатите показват, че получените карбонизирани оризови люспи притежават разнообразна пориста структура. Наличието на такава структура, като правило е условие за висока сорбционна способност на материала.

Според класификацията на IUPAC всички проби B1 – B4 притежават предимно мезо- и макропори. Теорията на живачната порометрия условно приема, че диаметърът, определен чрез интегрална зависимост, по отношение на обема на порите и повърхностната им площ, при който започва стръмно повишаване на стойността, разделя порите на два вида: “макро” пори и “микро” пори.

Таблица 7 представя условното разделение на порите по отношение техния размер в получените проби.

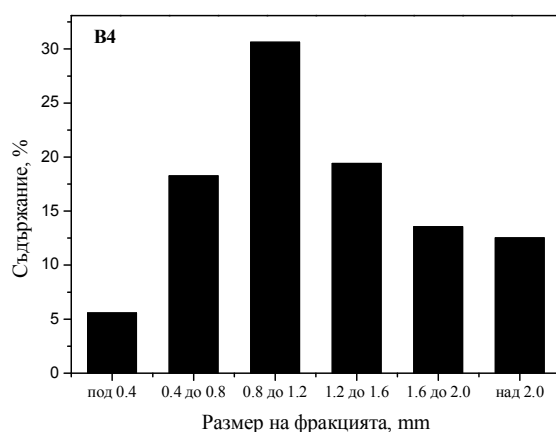
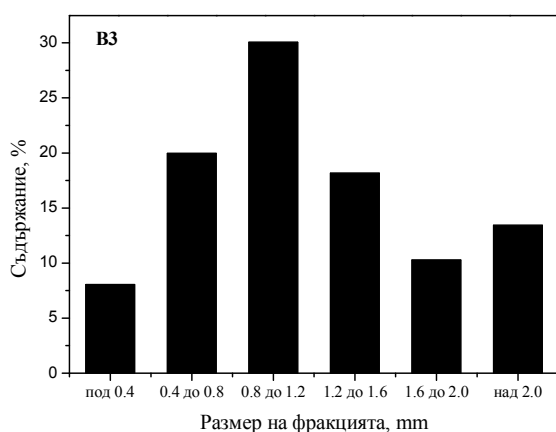
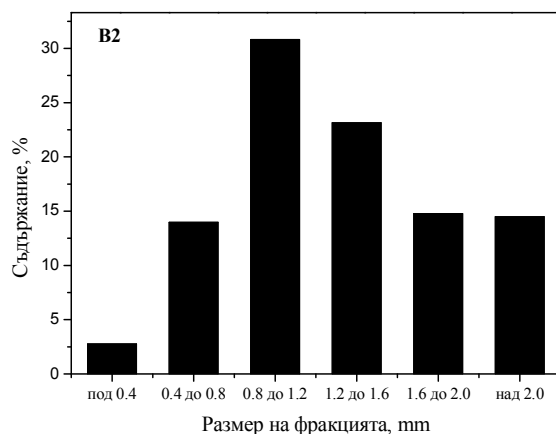
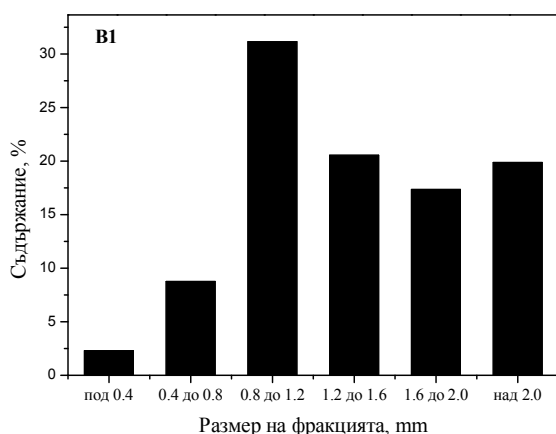
Таблица 7: Условно разделение на порите за проби В1 – В4

Характеристики	В1	В2	В3	В4
Стойност на инфлексната точка, μm	1.88	1.76	2.13	1.93
Обем на “микро” порите, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.368	0.373	0.342	0.353
Процент на “микро”порите %	40.9	45.9	32.5	45.4
Обем на “макро” порите, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.530	0.441	0.711	0.425
Процент на “макро”порите, %	59.1	54.1	67.5	54.6

Температура по-ниска от 480 °С води до частичен термичен крекинг на лигнино-целулозния материал, което не осигурява достатъчно развитие на пориста структура на получения композит. Пиролизата при 700 °С води до напълно разграждане на органичната матрица, свързано с разрушаването на органично-минералната структура. От друга страна високата температура води до промени в текстурните и структурните характеристики на въглеродния скелет (ефект на спичане).

Температура около 480 °С гарантира разграждане на достатъчно количество компоненти, изграждащи въгледородната матрица на оризовите люспи, гарантиращо получаване на максимално количество макропори.

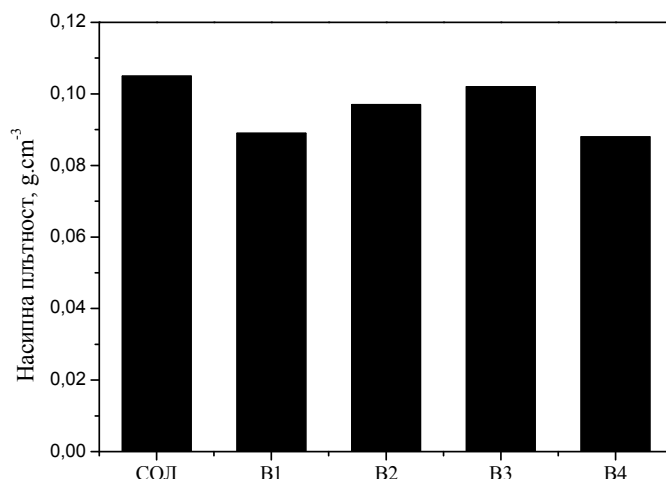
Промяната на съотношението C/SiO_2 , с повишаване на температурата на пиролиз, води до промяна на формата и размерите на пиролизираните оризови люспи и от там до промяна на гранулометричния им състав, Фиг. 15.



Фигура 15: Гранулометричен състав на проби B1 – B4

С повишаване на температурата на пиролиз количеството на частиците с по-малки размери се увеличава (проби B3 и B4), като размерът на основната фракция за всички проби е в интервала 0.8 до 1.2 mm (30.07 – 31.15 %).

Размерът на основната фракция е свързан с насипната плътност на пробите. По принцип, фракциите, включващи частици с по-малък размер, имат по-голяма насипна плътност, Фиг. 16.



Фигура 16: Насипна плътност на СОЛ и композитите B1-B4

Получените резултати показват, че с повишаване на температурата на пиролиз насипната плътност на пиролизираните проби се променя в тесни граници – от 0.089 до 0.102 g.cm⁻³.

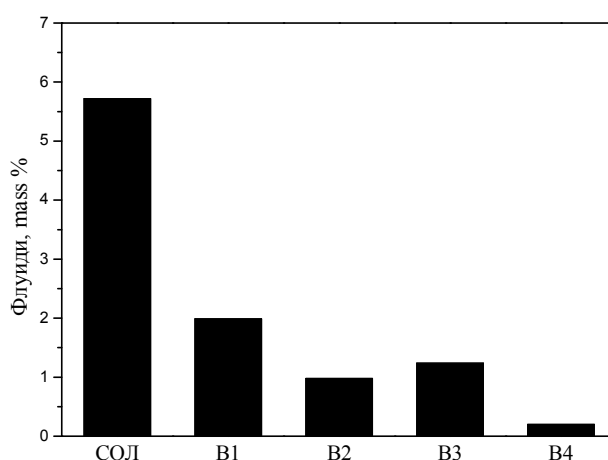
2. Изследване влиянието на температурата на пиролиз върху повърхностните характеристики на пиролизирани оризови люспи

2.1. Изследване влиянието на температурата на пиролиз върху количеството и състава на флуидите, екстрахирани с n-хексан

В процеса на пиролиз на оризовите люспи се отделят повече или по-малко летливи съединения в резултат на термичния крекинг на лигнино-целулозната матрица. Някои от тези съединенията (флуиди), обикновено по-високо молекулните, кондензират частично върху повърхността на твърдия пиролизен остатък. Те притежават олеофилен или хидрофилен характер.

За определяне количеството и състава на олеофилните флуиди като екстрагент беше избран n-хексан, а за определяне на общото количество флуиди – ацетон. Екстракцията бе осъществена на пясъчна баня, чрез използването на Сокслетов апарат и обратен хладник. Количеството

флуиди екстрахирани с п-хексан от СОЛ и от пробите В1 – В4 е показано на Фиг. 17.



Фигура 17: Количество флуиди, екстрахирани с п-хексан от СОЛ и проби В1-В4

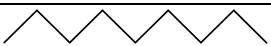
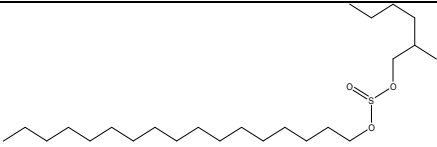
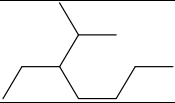
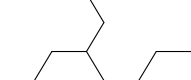
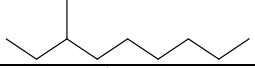
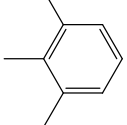
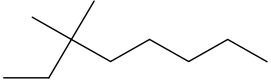
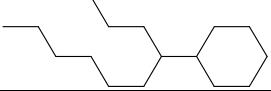
Пробата получена при 250 °С се характеризира с най-високо съдържание на флуиди в сравнение с останалите композитни материали. Причината за това е, че до температура 300 °С протича разлагане и на трите основни компонента на оризовите люспи: интензивно на хемицелулозата и частично на целулозата и лигнина. По-нататъшното повишаване на температурата на пиролиз води до деструкция на целулозата и част от лигнина. Количеството на флуидите рязко намалява, което може да се обясни с факта, че левоглюкозана с повишаване на температурата се разлага до летливи съединения като methyl glyoxal, propylene glycol, isopropanol и др. При температури над 350 °С започва интензивно разлагане на остатъчните количества целулоза и лигнин, свързани с образуване и кондензация на високомолекулни продукти и количеството на флуидите отново нараства. Относително голямо количество флуиди има и пробата получена при 480 °С – 1.24 mass %. С повишаване на температурата над 480 °С съдържанието на флуиди

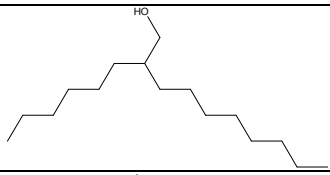
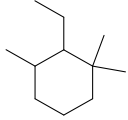
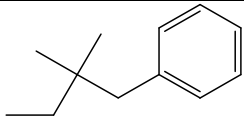
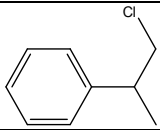
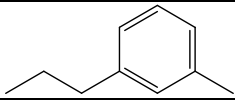
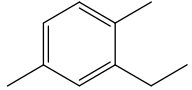
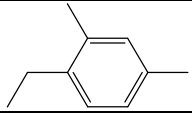
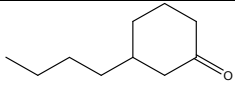
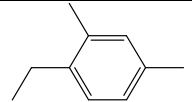
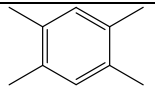
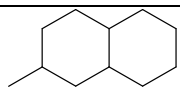
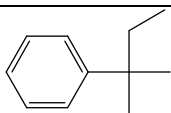
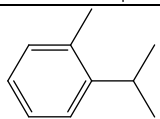
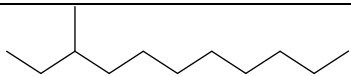
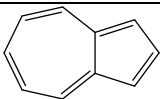
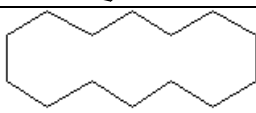
намалява до 0.2 mass % (B4). Това е свързано с деструкция на отложените олеофилни флуиди и образуване на летливи съединения.

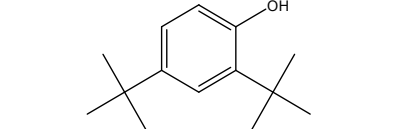
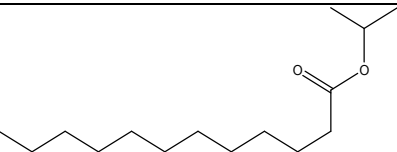
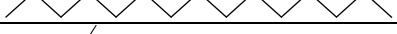
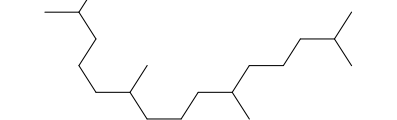
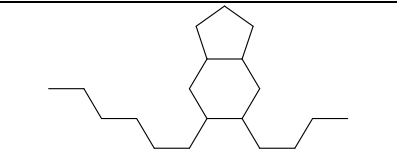
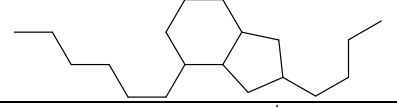
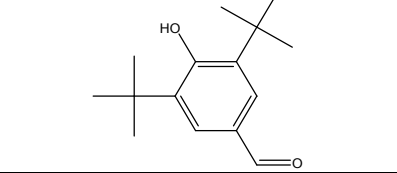
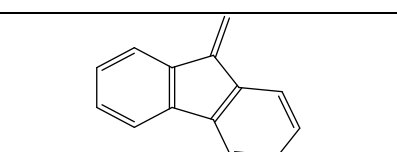
Съставът на диспергираните флуиди, екстрахирани с n-хексан, бе определен чрез GC/MS анализ. За целта анализираната проба се инжектира в газов хроматограф Hewlett-Packard HP 5890-Series II, оборудван с мас-детектор Hewlett-Packard HP 5972A и 60 m x 0.25 mm HP-5 колона.

Съединенията, установени от проведения GC/MS анализ, на екстрахираните с n-хексан флуиди, са представени в Табл. 8. В техния състав се наблюдават предимно парафини. От хетероатомните съединения са налични кислородсъдържащите – феноли, естери, киселини, алдехиди. Отчетено беше и присъствието на арени.

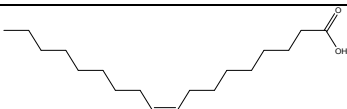
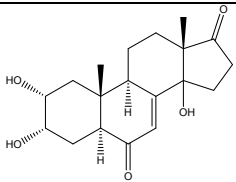
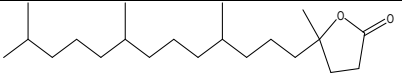
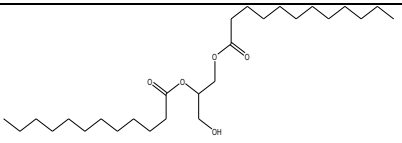
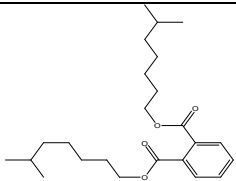
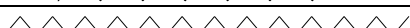
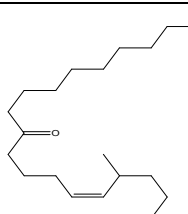
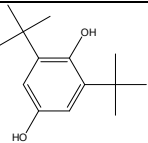
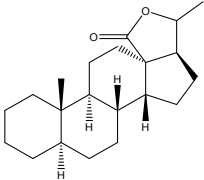
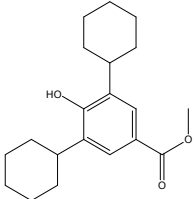
Таблица 8: Експериментални GC/MS характеристики на екстрахираните с n-хексан флуиди

№	Време на зад., min	СОЛ	B1	B2	B3	B4	Структурна формула	Наименование
<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i>	<i>IX</i>
1	6.263	+						Nonane
2	6.437	+						Sulfurous acid, 2-ethylhexyl heptadecyl ester
3	6.592	+						Heptane, 3-ethyl-2-methyl-
4	6.842	+						Octane, 4-ethyl-
5	7.144	+						Nonane, 3-methyl-
6	7.662	+						Benzene, 1,2,3-trimethyl-
7	8.128	+						Octane, 3,3-dimethyl-
8	8.373	+						Decane, 4-cyclohexyl-

<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i>	<i>IX</i>
9	8.434	+						1-Decanol, 2-hexyl-
10	8.641	+						1-Ethyl-2,2,6-trimethylcyclohexane
11	8.848	+						Benzene, (2,2-dimethylbutyl)-
12	8.971	+						Benzene, (2-chloro-1-methylethyl)-
13	9.065	+						Benzene, 1-methyl-3-propyl-
14	9.258	+						Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-
15	9.296	+						Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-
16	9.362	+						Cyclohexanone, 3-butyl-
17	9.418	+						Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-
18	10.097	+						Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-
19	10.257	+						Naphthalene, decahydro-2-methyl-
20	10.370	+						Benzene, (1,1-dimethylpropyl)-
21	10.699	+						Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-
22	10.902	+						Undecane, 3-methyl-
23	11.331	+						Azulene
24	14.670	+						Cyclotetradecane

<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i>	<i>IX</i>
25	14.679			+	+	+		1-Tridecene
26	14.802			+	+	+		Tetradecane
27	16.347 16.337	+		+	+	+		Pentadecane
28	16.606 16.591	+		+	+	+		Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-
29	17.707 17.708	+		+	+	+		1-Hexadecene
30	17.811 17.802	+	+	+	+	+		Hexadecane
31	18.197		+	+	+	+		Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester
32	19.191	+						Heptadecane
33	19.201		+					Nonadecane
34	19.201			+	+	+		Pentadecane
35	19.285			+	+	+		Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
36	19.285		+					Sulfurous acid, 2-ethylhexyl octadecyl ester
37	19.413			+	+	+		1H-Indene, 5-butyl-6-hexyloctahydro-
38	19.417		+					1H-Indene, 2-butyl-4-hexyloctahydro-
39	20.275			+	+	+		3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde
40	20.439 20.430	+		+	+	+		1-Nonadecene
41	20.524			+	+	+		Octadecane
42	20.595		+					9H-Fluorene, 9-methylene-

<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i>	<i>IX</i>
43	20.599			+	+	+		Phenanthrene
44	20.637		+					Tetradecane, 2,6,10-trimethyl-
45	21.504			+	+	+		Phthalic acid, isobutyl 2-pentyl ester
46	21.504		+					Phthalic acid, isobutyl octadecyl ester
47	21.782			+	+	+		Pentadecane, 8- hexyl-
48	22.116 22.107	+	+	+	+	+		Hexadecanoic acid, methyl ester
49	22.587	+						n-Hexadecanoic acid
50	22.648	+						1,2-Benzene dicarboxylic acid, butyl octyl ester
51	22.658		+	+	+	+		Dibutyl phthalate
52	22.917			+	+	+		1-Heptadecanol
53	23.981	+						1-Octadecanol
54	24.132 24.127	+		+	+	+		9,12- Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester
55	24.137		+					7-Hexadecenal, (Z)-
56	24.457			+	+	+		Heptadecanoic acid, 16-methyl-, methyl ester

<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i>	<i>IX</i>
57	24.636	+						Oleic Acid
58	25.187			+	+	+		Androst-7-ene-6,17-dione, 2,3,14-trihydroxy-, (2α,3α,5α)-
59	25.243		+	+	+	+		Heptacosane
	26.953	+						4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olide
60	27.320			+	+	+		Heneicosane
61	28.361		+	+	+	+		Hexadecanoic acid, 1-(hydroxymethyl)-1,2-ethanediyl ester
62	28.856	+	+	+	+	+		1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester
63	31.041		+					2-Hexadecanol
64	31.997	+						Octacosane
65	32.007		+					Z-5-Methyl-6-heneicosen-11-one
66	33.109		+					1,4-Benzenediol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-
67	34.390	+						Tetratetracontane
68	46.932		+					Pregnan-18-oic acid, 20-hydroxy, γ-lactone, (5α)-
69	47.060	+						Benzoic acid, 3,5-dicyclohexyl-4-hydroxy-, methyl ester

От данните в таблицата можем да обобщим, че n-хексан екстрахира основно флуиди с олеофилен характер. С най-голямо разнообразие от съединения се характеризира екстракта на СОЛ, като в него преобладават главно съединения с цикличен характер. Това са природни вещества, които са формирани при метаболизма на растението в процеса на изграждане на оризовата люспа. Те не могат да се определят като продукти от пиролиз.

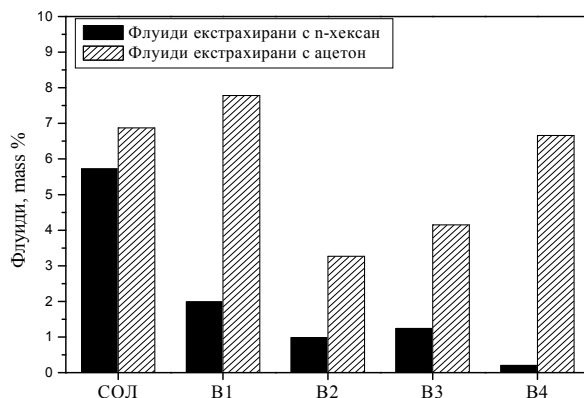
Съставът на флуидите, екстрахирани от проби В2, В3 и В4, е сходен. Характерно за екстрактите от всички проби е разнообразието на кислородсъдържащите съединения. Някои от флуидите с повишаване на температурата на пиролиз изменят само структурата си, но не и състава. Така например, в екстракта от проба В1 се отчита присъствието на съединението 1H-Indene, 2-butyl 1-4-hexyloctahydro-. С повишаване температурата на пиролиз това съединение може да се превърне в 1H-Indene, 5-butyl-6-hexyloctahydro- (проби В2, В3 и В4). Подобна изомеризация се наблюдава и при парафиновите въглеводороди. Пример за това е съединението, открито в екстракта от проба В1 – Nonadecane, което с повишаване на температурата на пиролиз може да се превърне в Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (проби В2, В3 и В4).

В екстракта от проби В2, В3 и В4 се наблюдава наличието на алкени (1-Tridecene, 1-Hexadecene, 1-Nonadecene). Тяхното присъствие е свързано с дехидриране и разпадане на високомолекулни въглеводороди.

Чрез кондензация съединението 9H-Fluorene, 9-methylene- (проба В1), може да се превърне в Phenanthrene отчетено в екстрактите на останалите проби.

2.2. Изследване влиянието на температурата на пиролиз върху количеството и състава на флуидите, екстрахирани с ацетон

Резултатите от изследването на влиянието на температурата на пиролиз върху количеството на флуидите, екстрахирани с ацетон, са представени на Фиг. 18.



Фигура 18: Количество на флуидите екстрахирани с n-хексан и ацетон за СОЛ и проби В1-В4

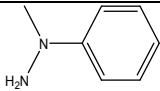
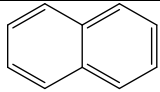
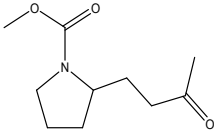
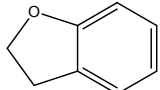
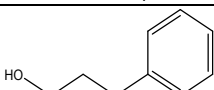
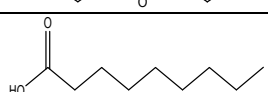
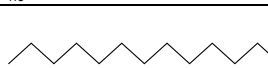
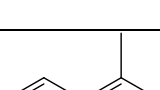
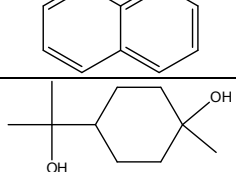
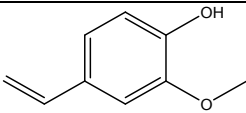
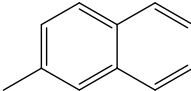
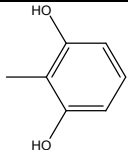
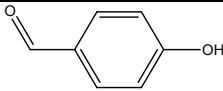
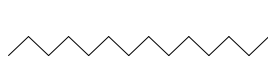
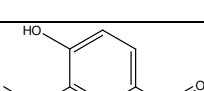
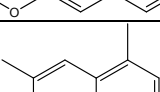
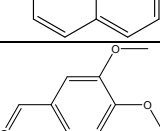
Получените данни показват, че с повишаване на температурата на пиролиз количеството на екстрахираните с ацетон флуиди нараства от 3.27 до 6.66 mass %. Изключение се наблюдава при пробата, получена при 250 °C, където количеството им е най-високо – 7.78 mass %. От Фиг. 19 се вижда, че количеството на флуидите екстрахирани с n-хексан, за всички материали, е по-ниско отколкото количеството на същите екстрахирани с ацетон. Прави впечатление, че количеството флуиди екстрахирани с ацетон за проба В4 нараства в сравнение с това на В3, а флуидите екстрахирани с n-хексан намаляват в сравнение със същата проба. Следователно високата температура на пиролиз благоприятства от една страна реакции свързани с получаване и кондензация на високомолекулни съединения, които преимуществено се екстрахират с ацетон, а от друга страна благоприятства реакции свързани с крекинг на високомолекулни алкани, което води до намаляване съдържанието на флуидите екстрахирани с n-хексан.

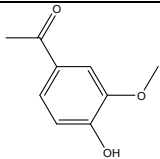
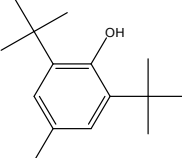
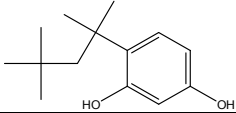
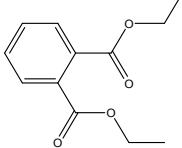
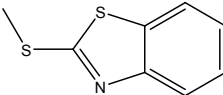
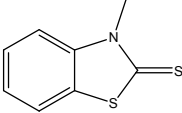
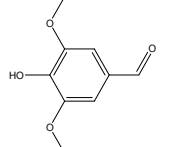
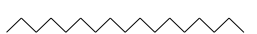
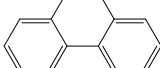
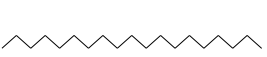
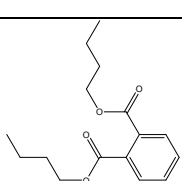
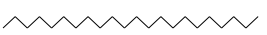
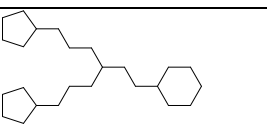
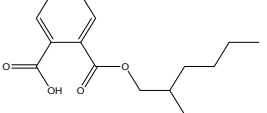
Съединенията, регистрирани от проведения GC/MS анализ на количествено екстрахираните флуиди са представени в Табл. 9. Техният

състав се формира както от кислородсъдържащи съединения, присъщи за пиролизното масло, като: киселини, феноли, естери, алдехиди и кетони, така и от различни въглеводороди (алкани, циклоалкани и арени) с дълги и къси странични вериги.

Таблица 9: Експериментални GC/MS характеристики на екстрахираните с ацетон флуиди

№	Време на зад., min	СОЛ	В1	В2	В3	В4	Структурна формула	Наименование
<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i>	<i>IX</i>
1	5.293			+	+	+		1,3-Dioxolane-2-butanol, 2-methyl-
2	6.211	+	+	+				Phenol
3	6.433	+			+	+		Benzene, 1, 2, 4-trimethyl-
4	6.902	+		+				Benzene, 1, 3, 5-trimethyl-
5	7.225	+		+	+			2-Pyrrolidinone, 1-methyl-
6	7.653		+					Butanoic acid, 3-methylphenyl ester
7	7.855	+			+	+		Benzene, 2-ethyl-1, 4-dimethyl-
8	7.956		+					o-Guaiacol
9	8.200	+		+				2,6-Dimethyl-2,5-heptadien-4-one,
10	8.410	+			+	+		Benzene, 1, 2, 3, 5-tetramethyl-
11	8.733			+		+		2,6-Dimethyl-6-nitro-2-hepten-4-one
12	8.738	+			+			3-Hexen – 2-one
13	8.914	+						Benzene, 1, 2, 4,5-tetramethyl-

<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i>	<i>IX</i>
14	9.061			+				Hydrazine, 1-methyl-1-phenyl-
15	9.424					+		Naphthalene
16	9.434	+		+				2-(3-Oxobutyl) pyrrolidine-1-carboxylic acid, methyl ester
17	9.792	+						Benzofuran, 2,3-dihydro
18	9.878			+				Ethanol, 2-phenoxy-
19	10.438	+						Nonanoic acid
20	10.850		+	+	+			Tridecane
21	11.010	+						Naphthalene, 1-methyl-
22	11.090	+						Cyclohexanemethanol, 4-hydroxy- α , α , 4-trimethyl
23	11.199	+						2-Methoxy-4- vinylphenol
24	11.250			+	+			Naphthalene, 2methyl-
25	11.500			+				1,3-Benzenediol, 2-methyl-
26	11.759	+		+				Benzaldehyde, 4-hydroxy
27	12.180			+	+			Tetradecane
28	12.359	+	+	+	+			Vanillin
29	12.480			+				Naphthalene, 1,7-dimethyl-
30	13.333		+					Benzaldehyde, 3,4-dimethoxy-

<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i>	<i>IX</i>
31	13.439	+	+	+	+			Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)
32	13.720			+				Butylated Hydroxytoluene
33	14.614	+	+	+				p-tert-Octylresorcinol
34	14.670	+			+			Diethyl Phthalate
35	14.922					+		Benzothiazole, 2-(methylthio)-
36	14.927	+						2(3H)-Benzothiazolethione, 3-methyl-
37	15.517		+					Syringylaldehyde
38	15.729	+		+	+			Heptadecane
39	16.793		+			+		n-Octadecane
40	16.950		+					Phenanthrene
41	17.810		+					n- Nonadecane
42	18.624	+	+					Dibutyl phthalate
43	20.540		+					n-Docosane
44	21.388		+		+			n-Tricosane
45	23.395		+		+			Cyclohexane,[6-cyclopentyl]-3-(3-cyclopentylpropyl)hexyl]-
46	24.238	+	+					Phthalic acid, mono-(2-ethylhexyl) ester

Може да се предположи, че арените и фенолите, както и техните алкил заместени производни се образуват чрез реакции на рекомбинация и циклизиране, чрез Алдолна кондензация на C_2 , C_3 и C_4 фрагменти, продукти на началната деградация на биомасата. Допълнително реакцията може да доведе до получаването на фурани, алдехиди и кетони.

Отново с най-голямо разнообразие от съединения се характеризира екстракта на суровите оризови люспи. В него преобладават главно съединения с цикличен характер.

С повишаване на температурата на пиролиз намалява разнообразието от кислородсъдържащи съединения, като във всички проби се наблюдава присъствие на олеофилни флуиди (алкани: n-Octadecane; Tetracosane; Heptadecane; n-Docosane; n-Tricosane; n-Nanodecane; Tridecane; Tetradecane). С повишаване на температурата на пиролиз тяхното разнообразие намалява и при температура 700 °C се отчита присъствието само на n-Octadecane. Вероятно с повишаване на температурата на пиролиз първоначално се образуват голямо количество високомолекулни алкани, част от които преминават в по-нискомолекулни. При арените се наблюдават реакции на изомеризация, разкъсване на страничните вериги и кондензация.

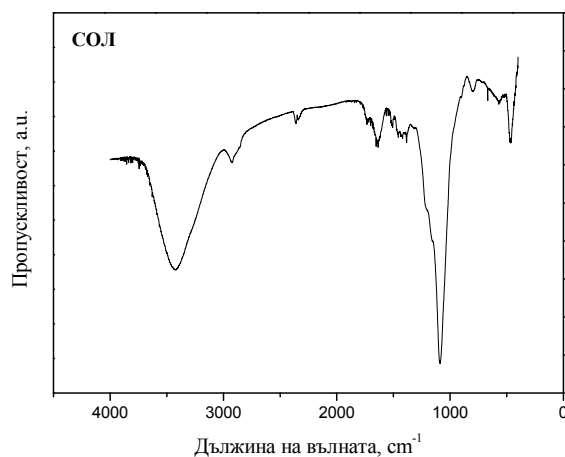
За характера на разтворимите във вода органични съединения, отложени върху СОЛ и твърдите пиролизни остатъци, може да се съди и по стойността на рН на техен воден извлек, Табл. 10. Измерването бе направено с апарат Bench Meter HI 223.

Таблица 10: рН на водния извлек от СОЛ и проби В1 – В4

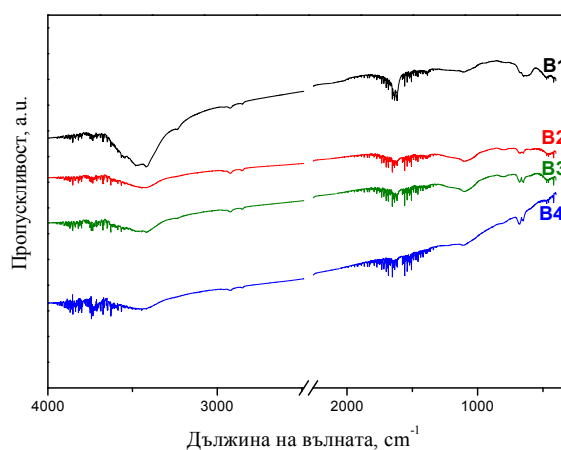
Проба	рН
<i>СОЛ</i>	6.50
<i>В1</i>	6.86
<i>В2</i>	6.72
<i>В3</i>	7.52
<i>В4</i>	8.36

Както се вижда, при пробите получени чрез пиролиз при относително ниски температури, преобладават съединения със слабо кисел характер, което се дължи на присъствието на съединения като: киселини, алдехиди и феноли. Водният извлек на проба В3 е неутрален, докато този на проба В4 притежава слабо изразена алкална реакция, свързана с присъствието на тиазоли.

Получените резултати от GC/MS анализа и рН стойностите на водните извлеци се потвърждават от ИЧ анализа на суровите оризови люспи и проби В1 – В4, Фиг. 19 и 20. ИЧ спектрите бяха регистрирани на апарат Nicolet Avatar 360 spectrometer в таблетки от KBr при спектрална резолюция 2 cm^{-1} и натрупване от 64 сканирания. Те бяха снети в интервала $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$. За подготвянето на таблетките от KBr, 0.0250 g от пробата бяха сложени в хаван с 1.500 g KBr. След това 0.300 g от сместа бе използвана за подготвянето на кръгли таблетки от KBr с диаметър 13 mm.



Фигура 19: ИЧ спектър на сурови оризови люспи



Фигура 20: ИЧ спектри на проби В1 – В4

На Фиг. 19 в ИЧ-спектъра на СОЛ наблюдаваната основна ивица на поглъщане при 1087 cm^{-1} е единична със слабо изразени рамена. Тя е типична за спектъра на тридимита. Единичната ивица, лежаща при 799 cm^{-1} , тази при 560 cm^{-1} и 460 cm^{-1} са типични за решетката на кристобалита. Триплета при около 1500 cm^{-1} и дублета с максимуми при 1640 и 1730 cm^{-1} се дължат на еластичните вибрации на връзката $\text{C}=\text{O}$ в кетони, алдехиди, както и на присъствието на карбоксилни групи. Адсорбционната ивица при около 2900 cm^{-1} се свързва с присъствието на алифатни въглеводороди в състава на оризовите люспи. Ивицата на поглъщане в далечната ИЧ

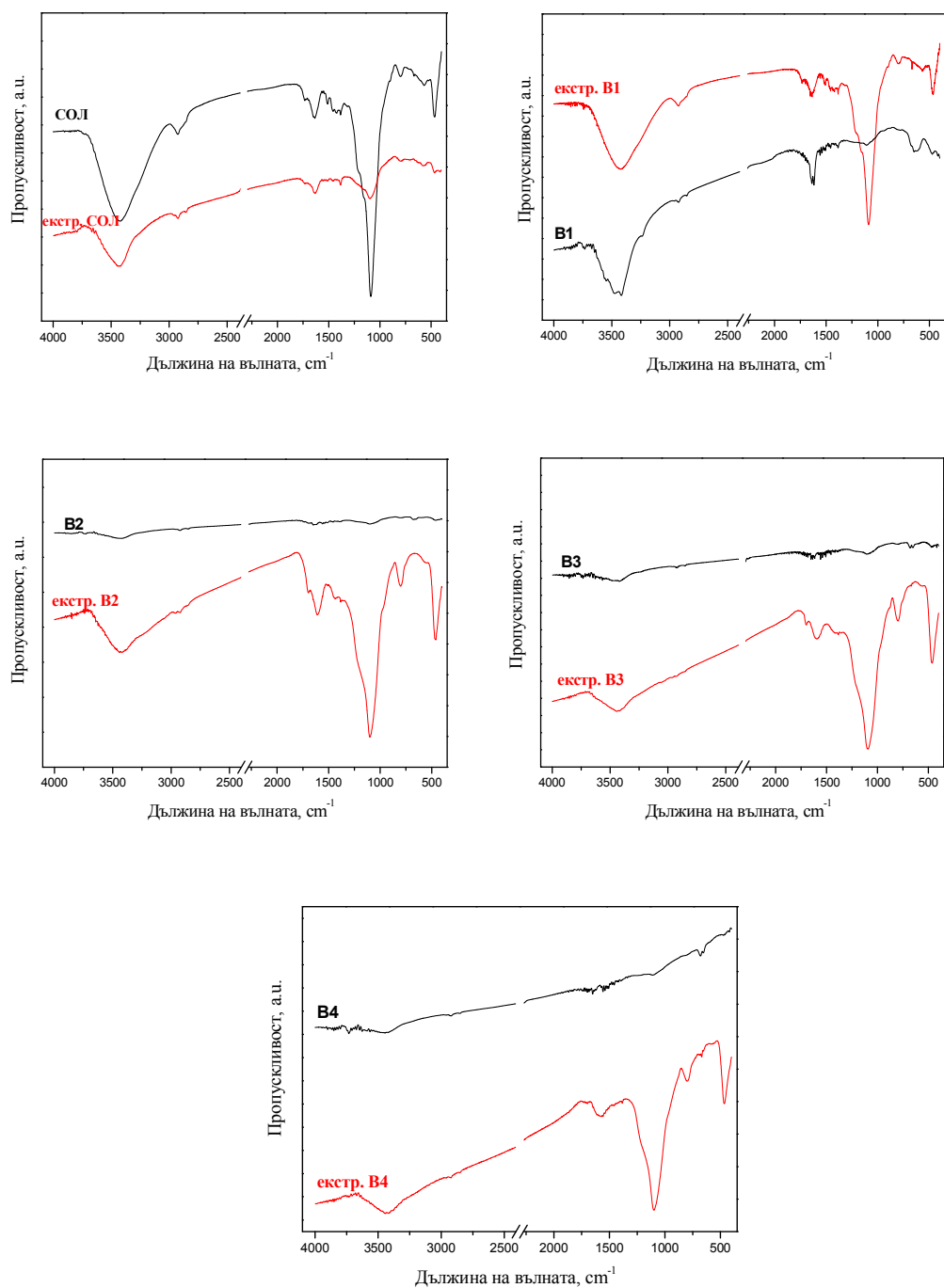
област е свързана с еластичните колебания на връзката О–Н на хексагоналните групи и адсорбирана вода.

На Фиг. 20 в ИЧ-спектрите на четирите проби се наблюдават характерните колебания на карбоксилните, карбонилните и фенолен тип хидроксилни функционални групи, като: ивицата при $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$ се свързва с валентните колебания на О–Н групата; ивицата в интервала $2860 - 2970\text{ cm}^{-1}$ се отнася към С–Н_n валентни колебания на алифатни или ароматни въглеводороди; ивиците при $1700 - 1730$ и $1510 - 1560\text{ cm}^{-1}$ са свързани с валентните колебания на С=О; деформационните колебания на О–Н определят ивицата при $1440 - 1400\text{ cm}^{-1}$; поглъщането при 1232 и 1215 cm^{-1} се дължи на валентните колебания на С–О–С и С–О връзката; С–О валентни и С–О деформационни колебания са причина за ивицата при 1060 cm^{-1} .

Резултатите от ИЧ анализа показват, че с повишаване на температурата на пиролиз се променя и количеството на посочените по-горе функционални групи. Този факт се отчита чрез понижаване на интензитета на наблюдаваните характеристични ивици.

За да се установи дали има промяна в състава и количеството на функционалните групи на повърхността на пробите, след екстракция с ацетон, бяха сравнени техните ИЧ – спекти преди и след екстракция.

Основните пикове между 450 и 1100 cm^{-1} , които се наблюдават след извличане на флуидите с ацетон, могат да се свържат преди всичко с присъствието на аморфен SiO₂ в състава на пиролизните остатъци, Фиг. 21.

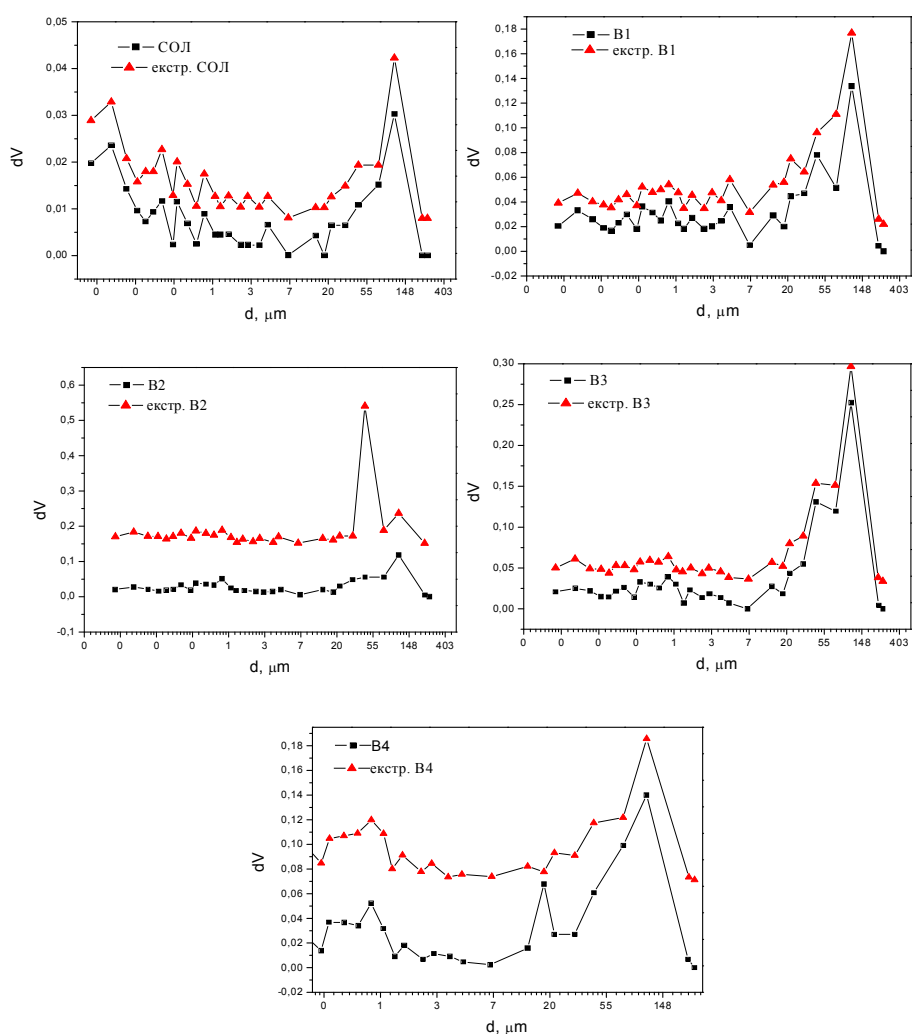


Фигура 21: ИЧ спектри на сурови и пиролизирани при различни температури оризови люспи преди и след екстракция

Наблюдаваните ивици между 1400 и 1700 cm^{-1} , се дължат на валентните колебания на малки остатъци от органичните повърхностни функционални групи CH_3 , CH_2 и C=O .

За изследване разпределението на диспергираните флуиди, в порите на твърдите пиролизни остатъци, бе използван метода на живачната порометрия преди и след екстракция на пробите с ацетон.

На Фиг. 22 са представени диференциалните криви на разпределение обема на порите по диаметър, преди и след екстракция за СОЛ и за проби В1–В4.

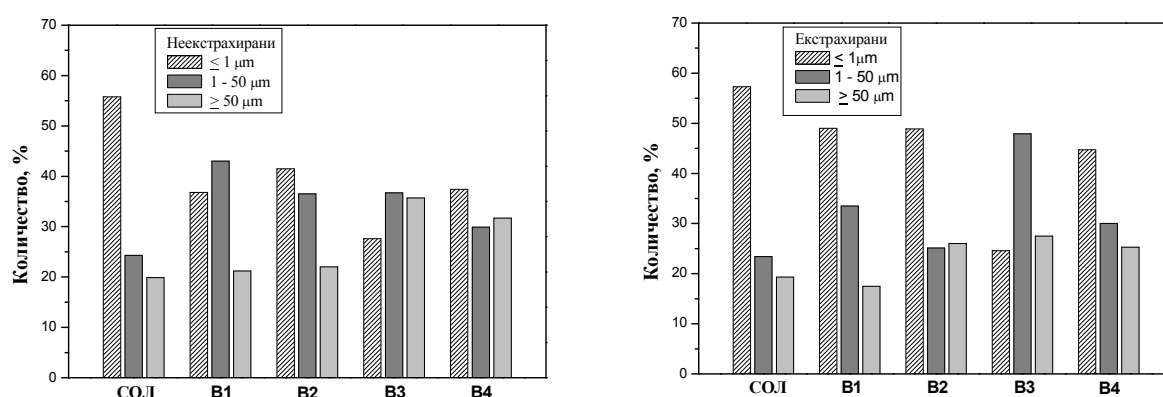


Фигура 22: Диференциални криви на разпределение обема на порите по диаметър за СОЛ и проби В1 – В4 преди и след екстракция с ацетон

Резултатите показват, че пробите (екстрахирани и неекстрахирани) притежават пори с размери в широк диапазон, като основната част от

всички пори се формира от порите с диаметър в интервала между 50 и 200 μm .

С цел сравнимост на пористата структура на различните проби изследваният интервал, включващ пори с диаметър между 0.04 и 230 μm , условно бе разделен на три области: на пори с размер под 1 μm ; пори с размер между 1 и 50 μm и пори с диаметър по-голям от 50 μm . Изменението на процента на порите с различни размери, преди и след екстракция е показано на Фиг. 23.



Фигура 23: Изменение на количеството на порите с различни размери преди и след екстракция

Резултатите показват, че най-висок процент пори с размери под 1 μm , преди и след екстракция на пиролизираните оризови люспи, притежава проба B2, а най-висок процент пори над 1 μm – проба B3. След екстракция процентът на порите с размери под 1 μm нараства средно с около 7 % за проби B1, B2 и B4. При проба B3 този показател намалява до 3 %. След екстракция количеството на порите с размери между 1 и 50 μm при проби B1 и B2 намалява с около 10 %. Същите пори за B3 нарастват с 9 %, докато при проба B4 не се отчита промяна на този параметър.

Наблюдаваната тенденция за нарастване на процентното съдържание на пори с малки размери, за сметка на количеството на

големите пори, след екстракция може да се обясни с факта, че част от летливите продукти на пиролиз са запълнили изцяло порите с размер под 1 μm и след екстракцията техният обем се освобождава от тях.

Интересно е да се отбележи, че количеството на порите с размер под 1 μm при суровите оризови люспи е най-високо в сравнение с останалите проби. Липсата на драстични разлики в процентното разпределение на трите вида пори преди и след екстракция на суровата биомаса означава, че разтворимите в ацетон природни органични съединения се отлагат основно върху повърхността на суровите люспи.

От направения анализ за разпределението на порите по размер преди и след екстракция с ацетон, могат да се направят изводи за вероятната ефективност на сорбентите по отношение на сорбция на нефтени молекули. Така например проба В3, получена при 480 $^{\circ}\text{C}$, притежава висока специфична повърхност, най-висок процент големи пори, най-висока пористост, най-голям среден диаметър на порите и най-ниска относителна плътност. Образуващите се в процеса на пиролиз флуиди се разпределят предимно по повърхността на порите и при тази структурна конфигурация няма да възпрепятстват проникването на молекулите на сорбата в тях. Освен това, преобладаващите в пробата повърхностни алканови съединения ще промотират сорбцията на нефт и нефтопродукти от водна среда, т.е. очакванията са тази проба да притежава и най-добрите сорбционни характеристики в сравнение с останалите проби.

Суровите оризови люспи, в сравнение с твърдите пиролизни остатъци, притежават най-висок процент пори с размер под 1 μm и най-малко количество големи пори. Те се характеризират и с два пъти по-ниска пористост в сравнение с останалите проби, т.е. следва те да притежават много нисък сорбционен капацитет.

III. Изследване влиянието на физикохимичните и повърхностни характеристики върху ефективността на карбонизирани оризови люспи като сорбент за почистване на нефтени разливи

1. Влияние на физикохимичните и повърхностни характеристики върху сорбционния нефтен капацитет

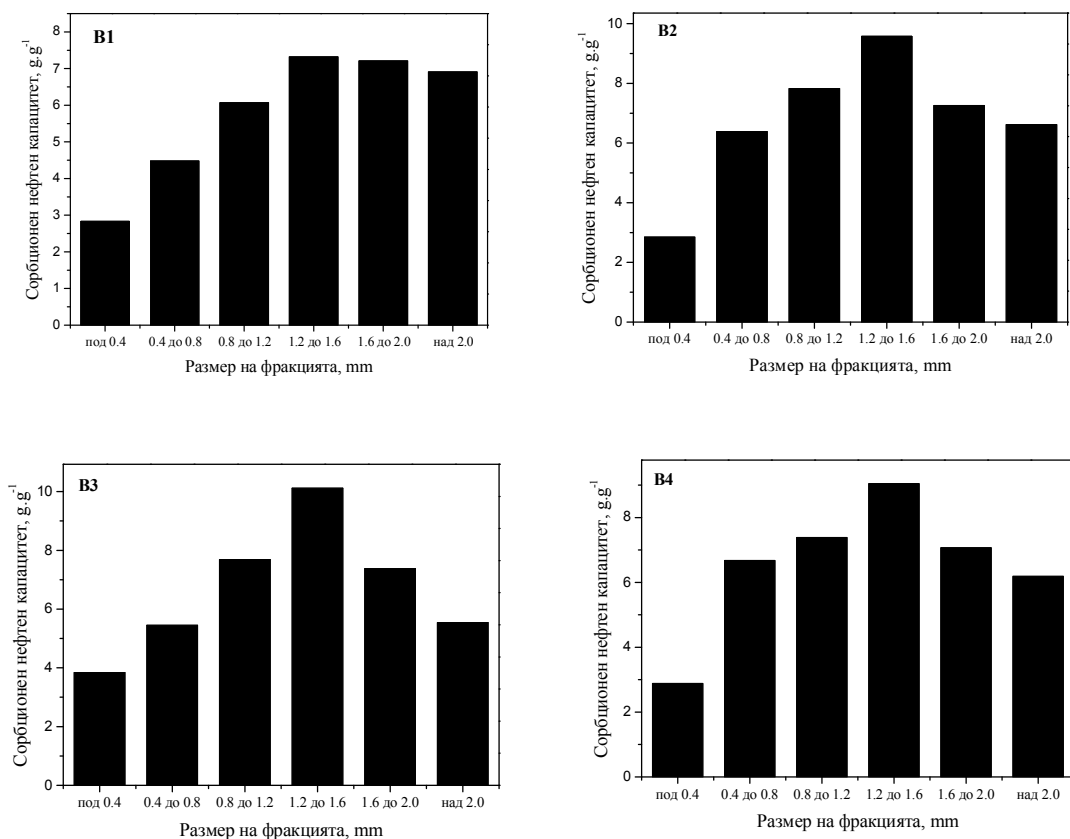
За определяне на сорбционния нефтен капацитет на суровите и пиролизирани оризови люспи, използвахме Долнодъбнишки нефт. Той се отнася към леките видове нефт. Физико-химичните му показатели са дадени в Табл. 11.

Таблица 11: Физико-химични показатели на нефта

<i>Физико-химични показатели на Долнодъбнишки нефт</i>					
Плътност при 20 °C, g.cm ⁻³	Кинематичен вискозитет, mm ² .s ⁻¹		Молекулна маса	Съдържание на сяра, %	Киселинност, mg KOH.g ⁻¹
	20 °C	50 °C			
0.818	6.6	3.0	200	0.10	0.04

Методиката, използвана за определяне на сорбционния нефтен капацитет на пробите, се състои в потапянето на определено количество проба в излишък от нефт за определено време и последващото изцеждане на излишния такъв. Изчислява се количеството нефт сорбирано от единица маса сорбент.

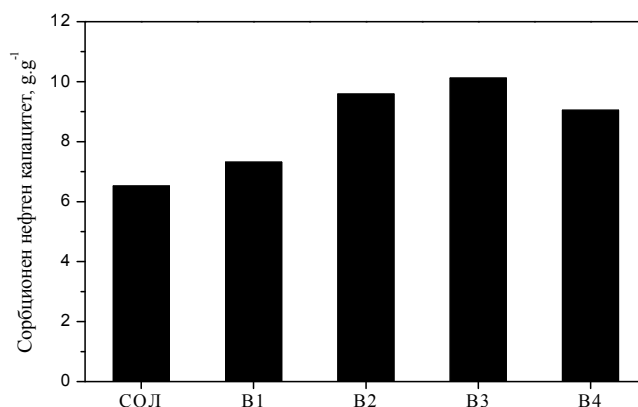
За да се отчете влиянието на размера на частиците, респективно насипната плътност на материалите върху сорбционния им нефтен капацитет, същият е определен на отделните им фракции. Резултатите са представени на Фиг. 24.



Фигура 24: Сорбиционен нефтен капацитет на фракциите от проби В1 – В4

С увеличаване на размера на частиците, диаметърът на капилярите между тях се увеличава, което позволява задържането на по-голямо количество нефт. От Фиг. 24 се вижда, че сорбиционният нефтен капацитет придобива максимална стойност за всички проби при размер на частиците от 1.2 до 1.6 mm и варира в границите 7.32 – 10.12 g.g⁻¹. Всички по-нататъшни изследвания за определяне на сорбиционния нефтен капацитет и хидрофобност на пробите са проведени с тази фракция. При размер на частиците над 1.6 mm нефтеният капацитет намалява, което се дължи на увеличаване на гравитационните и намаляване на капилярните сили.

Сорбиционният капацитет за фракция 1.2 до 1.6 mm за СОЛ и проби В1 – В4 е представена на Фиг. 25.

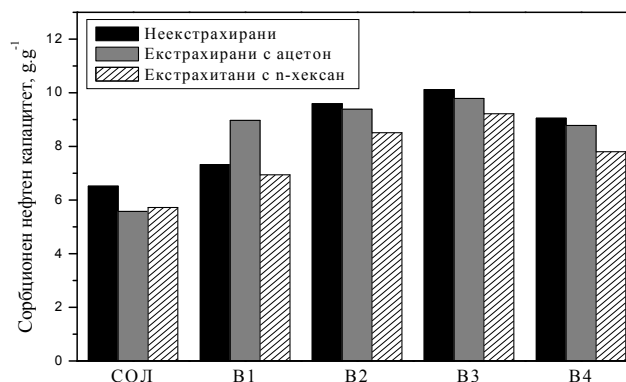


Фигура 25: Сорбционен нефтен капацитет на фракция 1.2 – 1.6 mm за СОЛ и проби В1 – В4

От Фиг. 25 се вижда, че сорбционният нефтен капацитет минава през максимум за проба В3 (температура 480 °С). От тези резултати става ясно, че при тази температура се получава композитен материал с подходящи структурни и повърхностни характеристики благоприятстващи сорбцията на нефтените молекули.

Проба В3 се характеризира с най-високи стойности на общия обем на порите, пористостта, средния диаметър на порите и най-висок процент “макро” пори (Табл. 6 и 7). Пробата, която има най-висока специфична повърхност (В4), има по-нисък сорбционен нефтен капацитет. Това означава, че този показател е важен за сорбционните свойства на сорбентите, но не е решаващ.

За изследване влиянието на флуидите върху сорбционния нефтен капацитет са използвани екстрахирани и неекстрахирани с ацетон и n-хексан проби. Резултатите са представени на Фиг. 26.



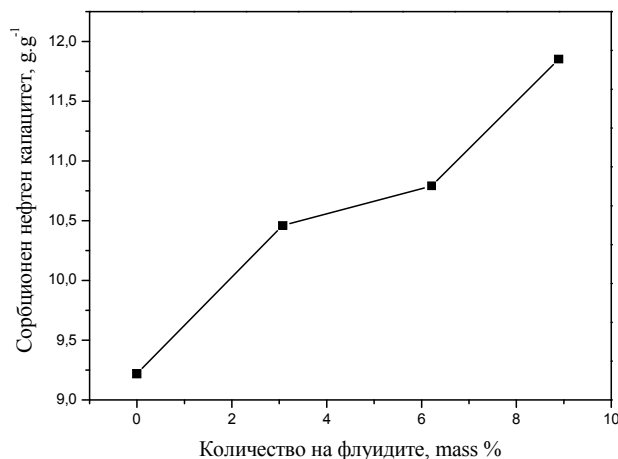
Фигура 26: Сорбционен нефтен капацитет на СОЛ и екстрахирани и неекстрахирани проби В1 – В4

Резултатите показват, че природната структура на суровата биомаса осигурява някакъв, макар и сравнително нисък сорбционен нефтен капацитет.

След екстракция с ацетон и с n-хексан сорбционният капацитет на композитите намалява. Това се дължи на екстрахирането на олеофилните флуиди на пробите. Изключение прави проба В1, при която се наблюдава увеличаване на сорбционния нефтен капацитет, след екстракция с ацетон. Това може да бъде обяснено с доминирането на кислородсъдържащи хидрофилни съединения, диспергирани върху повърхността ѝ. Сорбционният нефтен капацитет на пробите екстрахирани с n-хексан намалява в по-голяма степен в сравнение с този на екстрахираните с ацетон. Причината за това е, че с n-хексан се извличат предимно високомолекулни парафини и циклични съединения с дълги странични вериги, които отложени върху повърхността на карбонизираните оризови люспи благоприятстват сорбцията на нефтените молекули.

За изследване влиянието на количеството на олеофилните флуиди върху сорбционния нефтен капацитет избрахме проба В3, предварително екстрахирана с ацетон и n-хексан. Модифицирането на пробата беше направено с екстрактен разтвор от n-хексан, с концентрация на флуидите

6.2 mg.ml⁻¹. Равни количества от пробата бяха обработени съответно с 10, 20 и 30 ml от разтвора. След изпаряването на разтворителя беше определен сорбционният нефтен капацитет на получените материали, Фиг. 27.



Фигура 27: Влияние на количеството олеофилни флуиди върху сорбционния нефтен капацитет

Получените резултати потвърждават, че увеличаването на количеството на олеофилните флуиди води до повишаване на сорбционния нефтен капацитет на пробата. Увеличаването му обаче е незначително (около 2 g.g⁻¹) като се има предвид, че количеството на флуидите е увеличено около 9 пъти в сравнение с изходната екстрахирана проба. Тези резултати показват, че олеофилните флуиди подобряват ефективността на сорбента, но нямат решаващо влияние върху сорбционните му свойства.

2. Влияние на физикохимичните и повърхностни характеристики върху хидрофобността

Хидрофобността е един от основните критерии за оценка на ефективността на сорбентите. Този показател е мярка за способността на материала да не се омокря от вода.

Влиянието на флуидите върху хидрофобността на карбонизираните оризови люспи, преди и след екстракция с двата екстрагента, са представени в Табл. 12.

Таблица 12: Хидрофобност на пробите преди и след екстракция на флуидите им с п-хексан и ацетон

Код на пробата	Хидрофобност преди екстракция, %	Хидрофобност след екстракция с п-хексан, %	Хидрофобност, след екстракция с ацетон, %
<i>СОЛ</i>	98.3	76.7	85.8
<i>B1</i>	100.0	99.8	97.1
<i>B2</i>	100.0	99.6	96.4
<i>B3</i>	99.6	96.9	90.5
<i>B4</i>	98.1	64.6	22.9

Всички пиролизирани не екстрахирани проби, както и СОЛ притежават висока хидрофобност (между 100.0 и 98.0 %), като най-ниска стойност има проба В4. Тези резултати показват, че хидрофобността на пробите намалява в малка степен с повишаване на температурата на пиролиз. Това може да се свърже с наличието на олеофилни флуиди, отложени върху повърхността на композитите в процеса на пиролиз.

Наблюдава се намаляване на хидрофобността на пробите след екстракция както с п-хексан, така и с ацетон като след екстракцията с ацетон същата намалява в по-голяма степен. Този ефект е противоположен на наблюдавания при определяне на сорбционния нефтен капацитет. Това може да бъде обяснено с факта, че с ацетона се екстрахират олеофилни флуиди, които влияят в по-малка степен върху сорбционния нефтен капацитет, отколкото върху хидрофобността. За проба В4 хидрофобността след екстракция и с двата разтворителя намалява най-много. Това е доказателство, че влиянието на флуидите при проба В4 е най-голямо.

Тези резултати потвърждават още веднъж, че флуидите отделени по време на пиролиза на оризовите люспи оказват влияние върху ефективността на сорбентите.

3. Влияние на физикохимичните и повърхностни характеристики върху “буй-ефекта”

Данните от изследването на способността на конгломерата “сорбент-нефт” и “СОЛ-нефт” да плува върху водната повърхност са представени в Табл. 13. Резултатите за конгломерата “СОЛ-нефт” са отчетени на десетия ден, а за конгломерата “сорбент-нефт” – след 60 дни.

Таблица 13: Способност на конгломератите “СОЛ-нефт” и “сорбент-нефт” да се задържат върху водна повърхност

Способност на конгломерата да плува върху водната повърхност, %	СОЛ	В1	В2	В3	В4
	50.0	100.0	100.0	100.0	100.0

От получените резултати се вижда, че температурата на пиролиз, независимо какви стойности има тя, оказва благоприятно въздействие върху способността на конгломератите “сорбент-нефт” да се задържат върху водна повърхност. За разлика от конгломерата “СОЛ-нефт”, който се задържа над водната повърхност 50.0 % на десетия ден, конгломератите “сорбент-нефт”, за всички проби, имат способност да се задържат 100.0 % над водната повърхност в продължение на повече от 60 дни, което не им позволява да се утаят и да замърсят морското дъно.

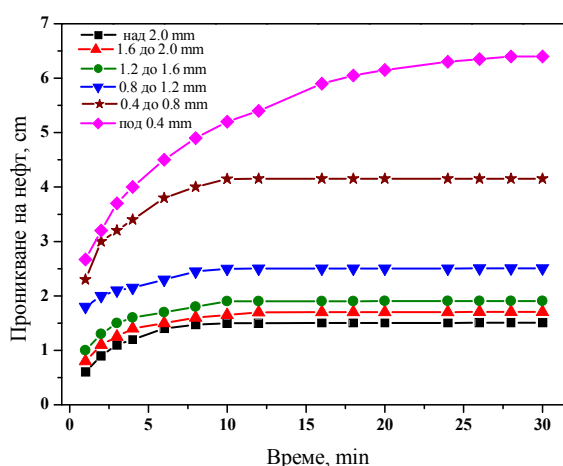
От получените резултати за влиянието на структурните и повърхностни свойства на карбонизирани оризови люспи върху ефективността им като сорбент за почистване на нефтени разливи, установихме, че структурните характеристики влияят в по-голяма степен върху ефективността, отколкото количеството и съставът на флуидите.

IV. Изследване кинетиката на сорбция на нефт и нефтопродукти от водна повърхност

1. Влияние на насипната плътност върху кинетиката на сорбция на нефт с карбонизирани оризови люспи

За определяне на влиянието на гранулометричния състав върху кинетиката на сорбция проба, получена при 480 °С, беше разделена на фракции с размери в интервала между 0.4 и 2.0 mm. В стъклена тръба с определена височина и диаметър, на дъното на която е поставена мрежа, с размер на отворите по-малък от най-малкия размер на частиците на сорбента, се насипва предварително претеглен сорбент. Тръбата със сорбента се потапя на определена дълбочина в нефт или нефтопродукт. Отчита се времето за което нефта или нефтопродукта пропива на всеки 1 cm от слоя сорбент. Измерването приключва при достигане на минимална скорост на поглъщане на нефтопродукта, под 0.02 cm.min^{-1} , или продължителност 100 min. След приключване на изпитанието се изчислява погълнатото количество нефтопродукт от единица маса сорбент.

Като сорбат беше използван нефт с плътност 0.833 g.cm^{-3} при 20°C. Сорбционните криви, снети при постоянна температура в зависимост от гранулометрията на сорбента, са представени на Фиг. 28.



Фигура 28: Зависимост на сорбцията от времето на контакт при различни гранулометрични фракции на сорбент от пиролизирани оризови люспи

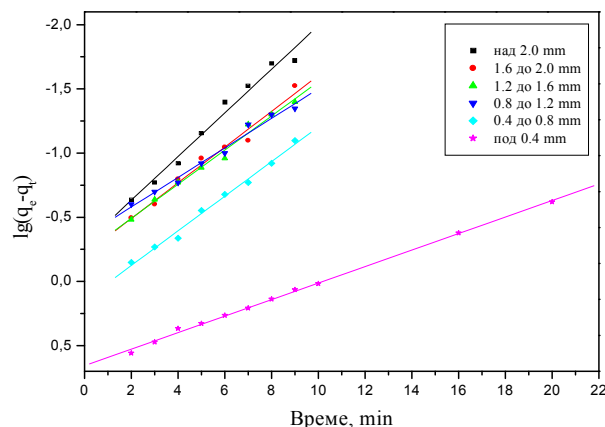
Видът на кинетичните криви показва, че процесът на сорбция на нефт от различни фракции сорбент се осъществява на два етапа. Скоростта

на първия етап се определя от съотношението между гравитационните и капилярните сили, а на втория – от структурните характеристики и олеофилността на сорбента. Времето за достигне на сорбционно-десорбционно равновесие определя ефективността на сорбента.

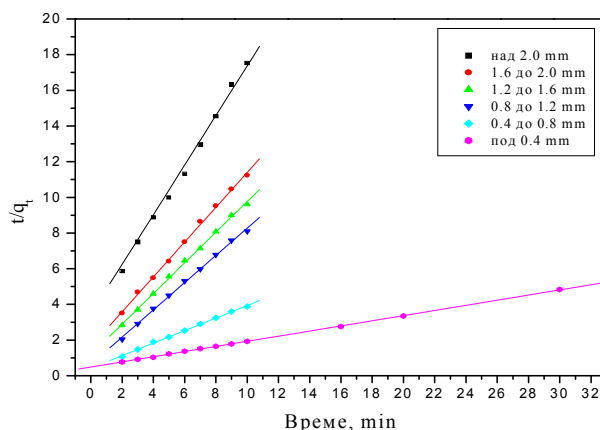
При дребните фракции се оформят транспортни канали с размери, съизмерими с транспортните пори на сорбента. Това затруднява транспорта на сорбата в слоя сорбент. При едрата фракция между гранулите на сорбента се оформят широки транспортни канали, чрез които нефтопродукта прониква бързо в слоя и достига повърхността на материала.

За процеса практическо значение има определяне на времето за протичане на първия етап и максималната височина на проникване на нефтопродукта в сорбента за същото време. Височината на проникване определя оптималната височина на слоя, когато се използва за директно почистване на нефтени разливи. За всички фракции, при контакт с нефта от първата до десетата минута, се наблюдава постепенното намаляване на скоростта на сорбция до достигне на сорбционно-десорбционно равновесие. Този интервал от време определя ефективното действие на сорбента.

Приложимостта на използваните кинетични уравнения по отношение на сорбционните характеристики, от Фиг. 28, бе проверена чрез построяване на графичните зависимости: $\lg(q_e - q_t) = f(t)$; $t/q_e = f(t)$; $q_t = f(\sqrt{t})$ и q_t vs. $\ln t$, Фиг. 29 и Фиг. 30. Статистическите данни за линейната регресия на всяка графична зависимост са представени в Табл.14 и Табл. 15.



Фигура 29: Зависимост на Lagergren за сорбция на нефт от различните фракции пиролизирани оризови люспи



Фигура 30: Тест на кинетично уравнение от втори порядък за сорбция на нефт от водна повърхност с различни фракции пиролизирани оризови люспи

Таблица 14: Параметри на линейната регресия и стойности на скоростната константа за различните фракции, свързани с кинетично уравнение от псевдо-първи порядък

Гранулометричен състав, <i>mm</i>	Параметри на линейната регресия					*** <i>k_l</i>	
	Коефициенти		Средна квадратична грешка		* <i>SD</i>		** <i>R</i> ²
	a	b	σ_a	σ_b			
над 2.0	-0.2934	-0.1699	0.0600	0.0100	0.0649	0.9795	0.3919
1.6 до 2.0	-0.2125	-0.1391	0.0476	0.0080	0.0518	0.9806	0.3203
1.2 до 1.6	-0.2260	-0.1329	0.0369	0.0062	0.0401	0.9872	0.3061
0.8 до 1.2	-0.3502	-0.1150	0.0387	0.0065	0.0420	0.9813	0.2648
0.4 до 0.8	0.1449	-0.1348	0.0303	0.0051	0.0330	0.9916	0.3104
под 0.40	0.6552	-0.0643	0.0093	9.57*10 ⁻⁴	0.0167	0.9980	0.1480

*SD-стандартно отклонение; ** R^2 -корелационен коефициент; *** k_1 -скоростна константа

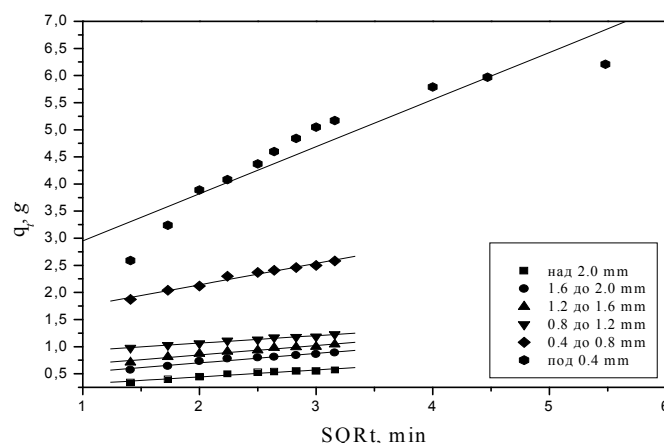
Таблица 15: Параметри на линейна регресия и скоростната константа за различните фракции на сорбента, свързани с прилагане на кинетично уравнение от втори порядък

Гранулометричен състав, <i>mm</i>	Параметри на линейната регресия					k_2	
	<i>Коефициенти</i>		<i>Средна квадратична грешка</i>		SD		R^2
	a	b	σ_a	σ_b			
над 2.0	2.9232	1.4565	0.1864	0.0285	0.2211	0.9973	0.7257
1.6 до 2.0	1.6351	0.9760	0.0991	0.0152	0.1176	0.9982	0.5765
1.2 до 1.6	1.1689	0.8600	0.0826	0.0126	0.0979	0.9984	0.6358
0.8 до 1.2	0.6420	0.7630	0.0842	0.0129	0.0999	0.9980	0.9077
0.4 до 0.8	0.4209	0.3513	0.0334	0.0051	0.0396	0.9985	0.2925
под 0.40	0.4862	0.1441	0.0096	$7.51 \cdot 10^{-4}$	0.0204	0.9998	0.0427

Ниските стойности на стандартното отклонение и квадратичните грешки и съответните високи корелационни коефициенти (над 0.99), за фракциите с малки размери (под 0.8 mm), показват, че при тях кинетиката на процеса може да бъде описана с кинетичното уравнение на Lagergren.

Според получените статистически данни за линейната регресия, много по-адекватна е приложимостта на кинетичното уравнение от втори порядък. То задоволително описва процеса като протичащ в кинетичната област за всяка една фракция от пиролизираните оризови люспи ($R^2 > 0.99$).

Както бе посочено, сорбцията се влияе и от други процеси, като скоростоопределящ етап може да бъде един или повече от тях. Вероятната възможност дифузията да бъде скоростоопределящ етап, по отношение на целия процес, бе определена чрез построяване на графичната зависимост на Weber-Morris, Фиг.31.

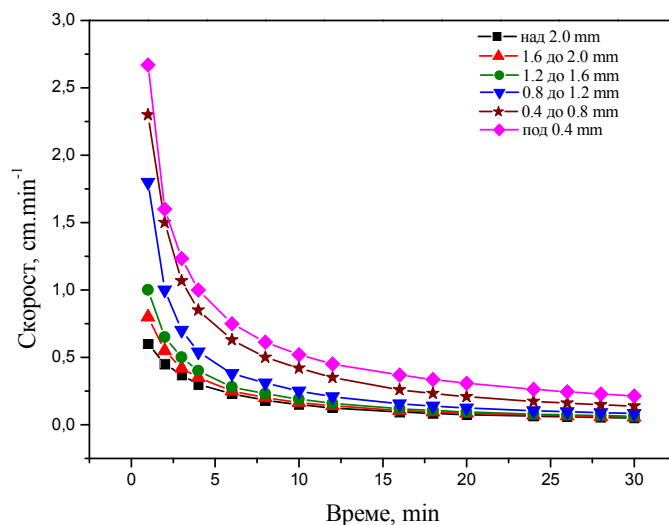


**Фигура 31: Зависимост на Weber-Morris за сорбция на нефт с различни фракции
пиролизирани оризови люспи**

**Таблица 16: Параметри на линейна регресия, свързани с прилагане на
уравнението, описващо протичане на процеса в дифузионната област**

Гранулометричен състав, mm	Параметри на линейната регресия					R^2
	Коефициенти		Средна квадратична грешка		SD	
	$a(k_i)$	b	σ_a	σ_b		
над 2.0	0.1832	0.1293	0.0312	0.0127	0.0213	0.9366
1.6 до 2.0	0.3535	0.1738	0.0341	0.0139	0.0233	0.9571
1.2 до 1.6	0.5	0.1739	0.0316	0.0130	0.0216	0.9630
0.8 до 1.2	0.7905	0.1376	0.0159	0.0065	0.0108	0.9846
0.4 до 0.8	1.3513	0.3946	0.0526	0.0214	0.0359	0.9797
под 0.40	2.0820	0.8690	0.3117	0.0985	0.3869	0.8862

Както се вижда от стойностите на корелационните коефициенти за всяка фракция, дифузията в конкретния случай не може да се приеме като скоростопределящ етап. За да подчертае обаче ролята на дифузията върху общата скорост на процеса, бе определен и коефициента на дифузия, D за фракцията с размер под 0.4 mm, чиято форма на гранулите може да се приеме за сферична. Установено бе, че той възлиза на $5.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Тази стойност е на два порядъка по-малка от скоростта на проникване на нефта в слоя сорбент, $6.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, при $t_{1/2}$ и постоянно сечение на слоя и потвърждава важното влияние на вътрешната дифузия върху общата скорост на процеса на сорбция, Фиг. 32.



Фигура 32: Зависимост на скоростта на сорбция от времето на контакт при различни гранулометрични фракции на сорбент от пиролизирани оризови люспи

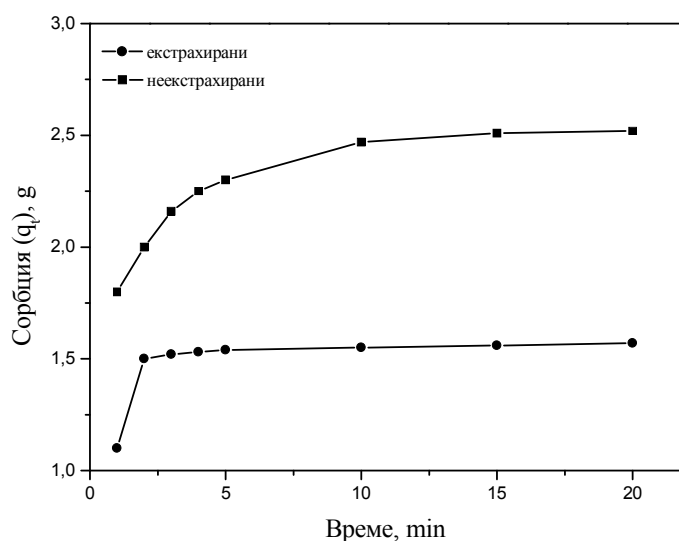
Получените параметри на линейна регресия за използваните модели, както и стойностите на скоростните константи показаха, че, независимо от фракционния състав на пиролизираните оризови люспи, сорбцията на нефт от водна повърхност протича преимуществено в кинетичната област.

Сложният механизъм на сорбция на нефт от водна повърхност се потвърждава и от факта, че според някои автори приложимостта на кинетичния модел от втори порядък е индикация и за сорбция, протичаща чрез взаимодействието на валентни сили от повърхностните функционални групи на сорбента и сорбата.

2. Влияние на диспергираните флуиди върху кинетиката на сорбция

Експеримента бе проведен с фракция 1.2 – 1.6 mm от пиролизния въглен, притежаваща 8.25 g.g^{-1} сорбционен капацитет, и сорбат – лек нефт ($\rho^{20^\circ} = 0.833 \text{ g.cm}^{-3}$). Установено беше, че след количествено извличане на флуидите, диспергирани върху пиролизираните оризови люспи, количеството нефт сорбиран, за време t , намалява значително, Фиг. 33.

Полученият резултат показва, че кинетиката и механизмът на сорбция на нефта, съществено се влияе от химията на повърхността на сорбента.

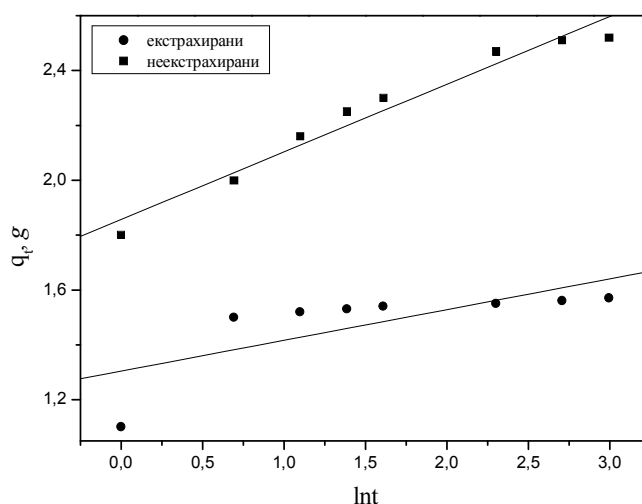


Фигура 33: Влияние на диспергираните флуиди на твърдия пиролизен остатък върху сорбционния му капацитет

Възможността за протичане на сорбция в системата вода/нефт/пиролизирани оризови люспи с участието и на други сили, освен Ван-дер Валсови, бе определена чрез прилагане на уравнението на Elovich. Основание за това ни дава факта, че: 1) термичната деструкция на оризовите люспи е свързана с отлагане на съединения върху повърхността на твърдия пиролизен остатък, носещи различни реактивоспособни функционални групи: карбонилни; карбоксилни; хидроксилни и др. и 2) пиролизният въглен представлява естествен C/SiO₂ хибриден материал. В него въглерода от съчетанието на σ - и π -връзките притежава т.нар. sp^2 -хибридизация, а аморфният силициев диоксид се характеризира с наличието на силоксанови и силанолни групи.

Резултатите от прилагане на модела на Elovich за описание кинетиката на сорбция на лек нефт с екстрахиран и неекстрахиран

пиролизен остатък от оризови люспи са представени на Фиг. 34, а параметрите на линейна регресия в Табл. 17:



Фигура 34: Зависимост на сорбираното количество нефт от $\ln t$ за екстрахирани и неекстрахирани пиролизирани оризови люспи

Таблица 17: Параметри на линейна регресия за екстрахирана и неекстрахирана проба, свързани с модела на Елович

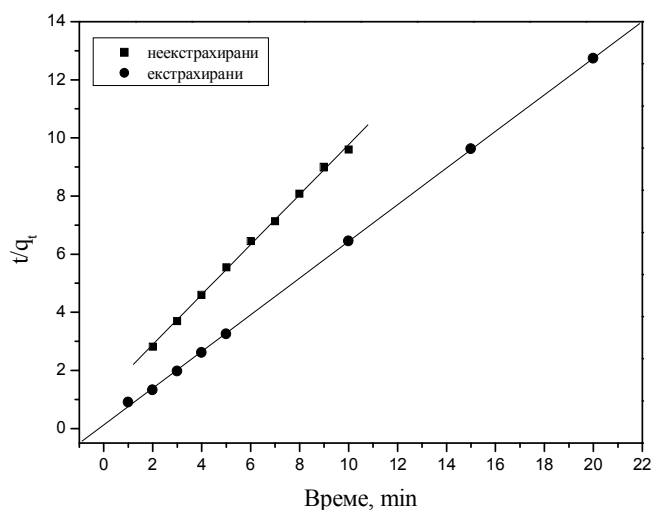
Сорбент (пиролизирани оризови люспи)	Параметри на линейната регресия					R^2
	Коефициенти		Средна квадратична грешка		SD	
	a	b	σ_a	σ_b		
Неекстрахирани	1.8570	0.2465	0.0375	0.0201	0.0545	0.9624
Екстрахирани	1.3046	0.1120	0.0792	0.0425	0.1152	0.5411

Получените сравнителни данни недвусмислено доказват влиянието на повърхностните функционални групи върху процеса на сорбция на нефт от водна повърхност с пиролизирани оризови люспи.

Изполваният в настоящото изследване сорбент притежава висок процент пори с размери 1-50 μm , както и над 50 μm . След екстракцията с ацетон количеството на порите с размери 1-50 μm нараства с 9 %, за сметка на порите с размер $> 50 \mu\text{m}$. Това се дължи на факта, че част от летливите пиролизни продукти запълват изцяло порите с по-малки размери. Вероятността за промяна на областта за протичане на сорбцията,

свързана с този факт бе проверена чрез използване на уравнението от втори порядък.

Получените резултати, Фиг. 35 и Табл. 18 показаха, че и за двете проби се наблюдава добра корелация между модела, описващ протичането на процеса в кинетичната област и експерименталните данни.



Фигура 35: Тест на кинетично уравнение от втори порядък за сорбция на неф с екстрахирани и неекстрахирани пиролизирани оризови люспи

Таблица 18: Параметри на линейна регресия и скоростната константа за екстрахирана и неекстрахирана проба, след прилагане на кинетично уравнение от втори порядък

Сорбент (пиролизирани оризови люсти)	Параметри на линейната регресия					k_2	
	Коефициенти		Средна квадратична грешка		SD		R^2
	a	b	σ_a	σ_b			
Неекстрахирани	1.689	0.8600	0.0826	0.0126	0.0979	0.9984	0.6358
Екстрахирани	0.1286	0.6308	0.0400	0.0040	0.0736	0.9998	3.0942

От това следва, че промяната в пористостта на материала не води до драстична промяна на скоростта на дифузия.

3. Влияние на плътността на нефтените продукти върху кинетиката на сорбция

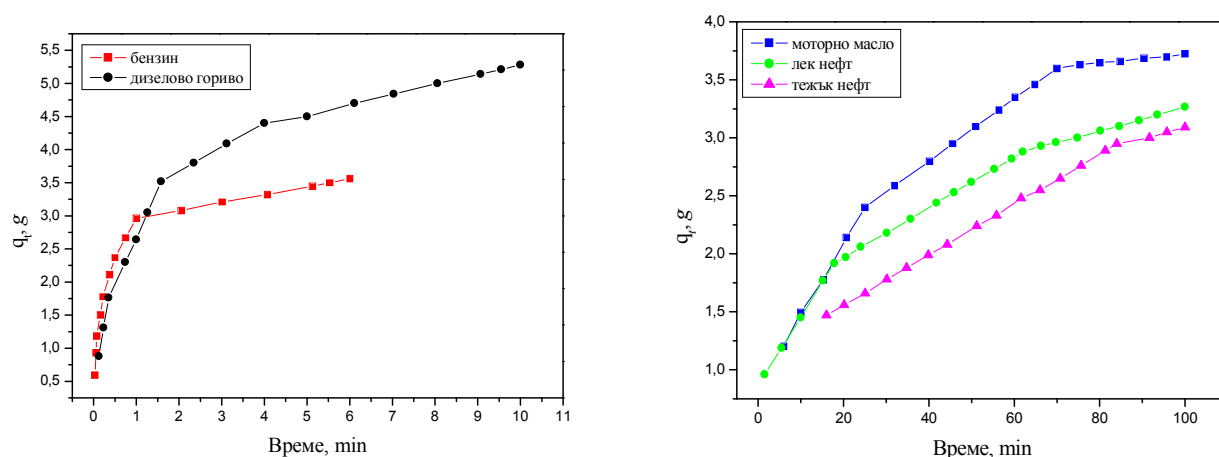
Изследването бе проведено с нефтопродукти, притежаващи ниска, средна и висока плътност. Плътността на използваните нефтопродукти, за

определяне кинетиката на сорбция и сорбционния капацитет на материала, са представени в Табл. 19.

Таблица 19: Плътност на използваните нефтопродукти и сорбционен капацитет на пробата определен по т. 2.2.2.

Сорбат	Плътност при 20 °C, g.cm ⁻³	Сорбционен капацитет, g.g ⁻¹
Бензин	0.768	3.70
Дизелово гориво	0.826	5.50
Лек нефт	0.833	6.00
Моторно масло М 10 D	0.886	7.50
Тежък нефт	0.973	9.20

Като сорбент бе използвана нефракционирана проба В3. Процентното разпределение на фракциите в нея е съгласно Фиг. 15. Зависимостите между сорбираното количество нефт или нефтопродукт от единица маса сорбент и времето са представени на Фиг. 36.



Фигура 36: Ефект на плътността на нефтопродуктите върху кинетиката на сорбция от водна повърхност с пиролизирани оризови люспи

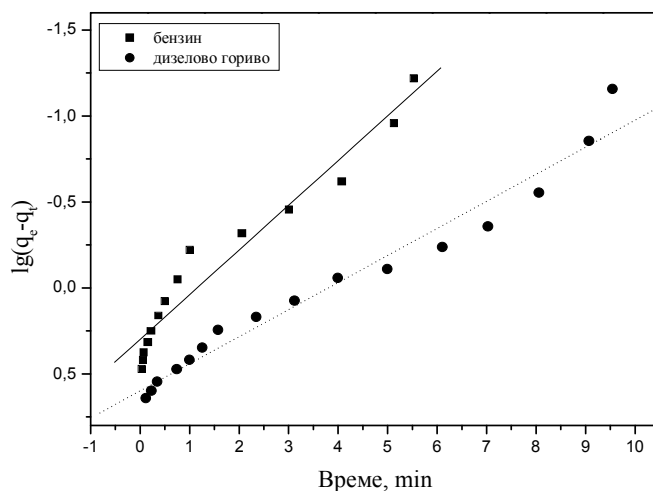
Получените резултати показват, че скоростта на постигане на сорбционно равновесие зависи от плътността на въглеводородния замърсител и тази зависимост е хиперболична.

При увеличаване на плътността на нефтените продукти, като гравитационна характеристика, възникват частично компенсиращи противоположно насочени капилярни сили. Като резултат от това сорбираното количество на тежки нефтени продукти е малко. В случаи на използване на продукти с ниска относителна плътност, високата скорост на сорбция се наблюдава в продължение на първите 10 – 15 min от началния момент на контакт между сорбента и сорбата. След този период скоростта намалява до достигане на сорбционно-десорбционно равновесие.

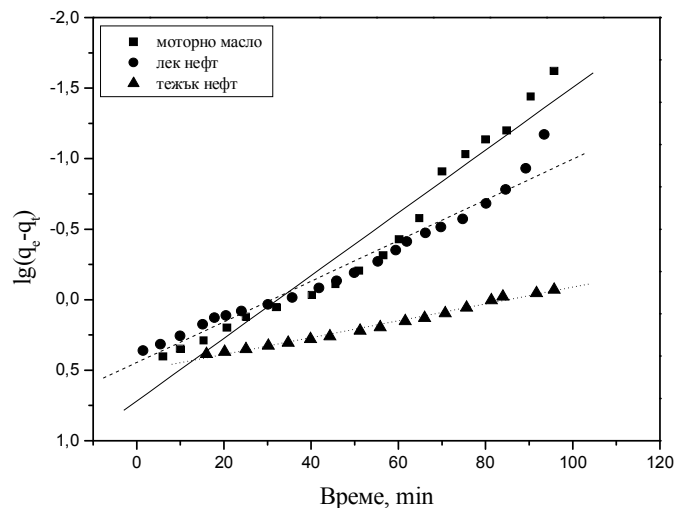
За определяне областта на протичане на сорбционния процес, в зависимост от плътността на нефтопродукта, бяха използвани уравнения представени в теоретичната част:

- кинетично уравнение от псевдо-първи порядък

Графичните зависимости $\lg(q_e - q_t) = f(t)$ за сорбция на нефтопродукти с различна плътност от водна повърхност са представени на Фиг. 37 и 38. В Табл. 20 са описани съответните параметри на линейна регресия.



Фигура 37: Зависимост на Lagergren за сорбция на бензин и дизел с пиролизирани оризови люспи



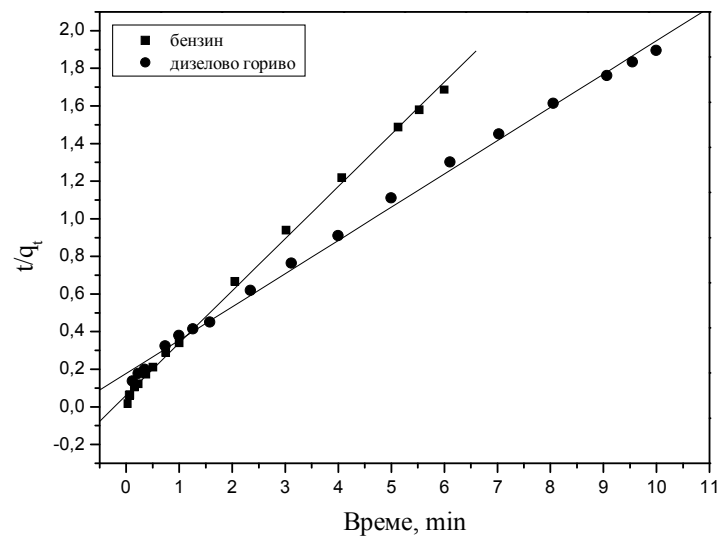
Фигура 38: Зависимост на Lagergren за сорбция на: моторно масло; лек и тежък нефт

Таблица 20: Параметри на линейна регресия и стойности на скоростната константа за нефтопродукти с различна плътност, след прилагане на кинетично уравнение от псевдо-първи порядък

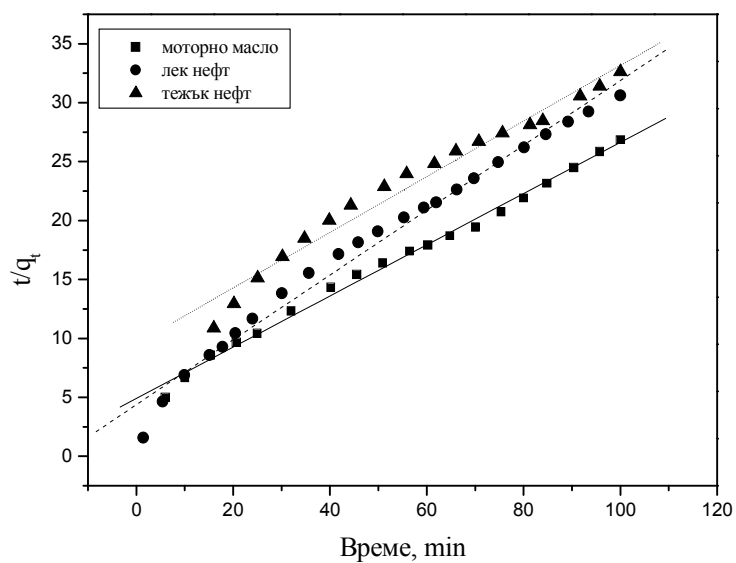
Нефтопродукт	Параметри на линейната регресия						k_1
	Коефициенти		Средна квадратична грешка		SD	R^2	
	a	b	σ_a	σ_b			
Бензин	0.2990	-0.2599	0.0461	0.0183	0.1309	0.9438	0.5985
Дизел	0.5991	-0.1575	0.0392	0.0080	0.1025	0.9654	0.3627
Моторно масло	0.7180	-0.0222	0.0739	0.0013	0.1493	0.9505	0.0511
Лек нефт	0.4457	-0.0144	0.0347	$6.35 \cdot 10^{-4}$	0.0835	0.9626	0.0332
Тежък нефт	0.5072	-0.0060	0.0098	$1.60 \cdot 10^{-4}$	0.0164	0.9892	0.0138

- кинетично уравнение от втори порядък

Графичната зависимост $t/q_t = f(t)$ за различните нефтопродукти е представена на Фиг. 39 и 40, а параметрите на линейна регресия в Табл. 21.



Фигура 39: Тест на кинетично уравнение от втори порядък за сорбция на бензин и дизелово гориво



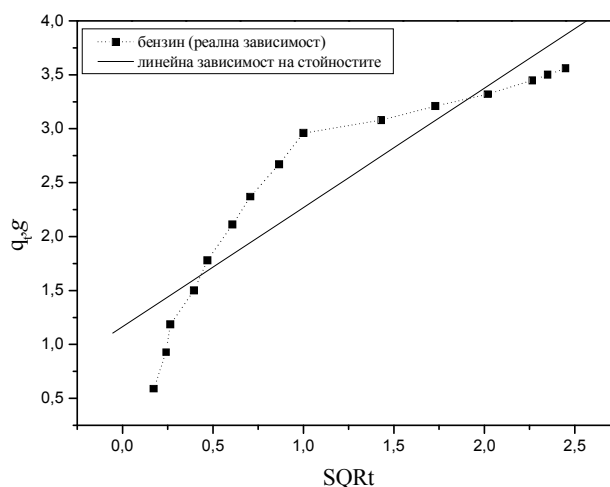
Фигура 40: Тест на кинетично уравнение от втори порядък за сорбция на моторно масло, лек и тежък нефт

Таблица 21: Параметри на линейна регресия и скоростната константа за нефтопродукти с различна плътност, получени за кинетично уравнение от втори порядък

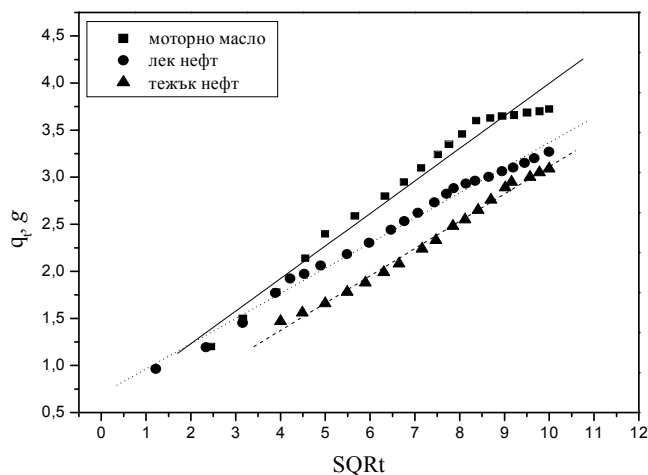
Нефтопродукт	Параметри на линейната регресия					k_2	
	Коефициенти		Средна квадратична грешка		SD		R^2
	a	b	σ_a	σ_b			
Бензин	0.0621	0.2775	0.0094	0.0033	0.0271	0.9982	1.2365
Дизел	0.1776	0.1768	0.0137	0.0026	0.0365	0.9968	0.1758
Моторно масло	4.9081	0.2173	0.2432	0.0040	0.5044	0.9943	0.0096
Лек нефт	4.3753	0.2751	0.4257	0.0074	1.0479	0.9850	0.0172
Тежък нефт	9.5631	0.2360	0.6129	0.0096	1.0668	0.9740	0.0058

- дифузия между частичките на сорбента;

Опита за прилагане на модел, определящ дифузията като единствен лимитиращ скоростта на сорбция стадий, по отношение на нефтопродукти с различна плътност, доведе до резултати представени на Фиг. 41 и 42, Табл. 22.



Фигура 41: Зависимост на Weber-Morris за сорбция на бензин от водна повърхност с пиролизирани оризови люспи



Фигура 42: Зависимост на Weber-Morris за сорбция на моторно масло, лек и тежък нефт от водна повърхност

Таблица 22: Статистически данни, свързани с прилагане уравнението на Weber-Morris за сорбция на нефтопродукти с различна плътност с пиролизирани оризови люспи

Нефтопродукт	Параметри на линейната регресия					R^2
	Коефициенти		Средна квадратична грешка		SD	
	a (k _i)	b	σ _a	σ _b		
Моторно масло	0.5403	0.3557	0.1062	0.0145	0.1416	0.9710
Лек нефт	0.6962	0.2672	0.0398	0.0057	0.0661	0.9906
Тежък нефт	0.2131	0.2899	0.0475	0.0062	0.0482	0.9926

Получените резултати, свързани с сорбцията на различни нефтопродукти с нефракционирани пиролизирани оризови люспи показаха, че: 1) независимо от плътността на нефтопродукта сорбцията му от водна повърхност протича в кинетичната област, което добре се описва с уравнение от втори порядък; 2) високите стойности на корелационните коефициенти за лек и тежък нефт, отчетени при дифузионното уравнение не са достатъчно основание да смятаме, че дифузията ще бъде скоростноопределяща за тяхната сорбция. Скоростните константи на дифузия за двата продукта са с един порядък по-големи от тези на физична сорбция, което е указание, че процесът протича в кинетичната област.

Изводи

1. Температурата на пиролиз влияе върху фазовия състав, структурните, морфологични и повърхностни характеристики на твърдите пиролизни остатъци.
2. Пиролизираните оризови люспи притежават от 4 до 5 пъти по-висок общ обем на порите и около 2 пъти по-висока пористост, в сравнение със суровите оризови люспи. С най-висока пористост, респективно общ обем на порите се характеризира пиролизния остатък получен при 480 °C.
3. Температурата на пиролиз влияе върху количеството на флуидите, диспергирани върху пиролизния въглен; те се отлагат във всички пори, запълвайки част от порите с размер под 1 μm .
4. Високата температура на пиролиз благоприятства кодензационни процеси, водещи до получаване на високомолекулни съединения, които преимуществено се екстрахират с ацетон, както и на реакции, свързани с крекинг на високомолекулните алкани, което води до понижаване съдържанието на флуидите, екстрахирани с n-хексан.
5. Най-голямо влияние върху сорбционния нефтен капацитет на пиролизните остатъци имат пористите характеристики на материала, по-специално количеството на „макро” порите.
6. Оптималната температура на пиролиз на оризовите люспи, при която се получава твърд пиролизен остатък с подходящи структурни и повърхностни характеристики, осигуряващи максимална сорбционна ефективност на материала, е 480 °C.
7. Кинетиката на сорбция на нефт и нефтопродукти от водна повърхност се влияе от: гранулометричния състав на сорбента, химията на повърхността и плътността на нефтопродукта.
8. Чрез използване на модели, свързани с кинетиката и механизма на сорбция беше установено, че процесът протича в кинетичната област и

най-адекватно се описва с уравнение от втори порядък, независимо от гранулометричния състав на пиролизираните оризови люспи и плътността на сорбата.

9. Чрез прилагане на уравнението на Elovich бе потвърдено влиянието на флуидите, отложени върху твърдия пиролизен остатък, върху сорбцията на нефт и нефтопродукти от водна повърхност.

Приноси

1. За първи път е изследван съставът, количеството и разпределението на отложените, по време на пиролиз на оризови люспи, флуиди върху повърхността на твърдия пиролизен остатък. Изследвано е влиянието им върху ефективността на сорбентите.
2. Въз основа на анализа на всички експериментални резултати е определен основният фактор, влияещ в най-голяма степен върху ефективността на сорбента - пористост и размер на порите.
3. Определена е оптималната температура на пиролиз за получаване на сорбент с максимална ефективност.
4. За първи път е изследвана приложимостта на по-известните кинетични модели за описване на кинетиката и механизма на сорбция на нефт и нефтопродукти от водна повърхност с пиролизирани оризови люспи.

Публикации
по темата на дисертационния труд

Статии в пълен текст

1. Списания без импакт фактор

- 1.1. D. Angelova, S. Uzunova, S. Staykov, I. Uzunov; "Preparation of a biogenic carbon/silica based adsorbent for removal of petroleum products spills from aqueous medium"; Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy 45, 2010, 25 – 32.
- 1.2. D. Angelova, A. Atanasova, A. Gigova, I. Uzunov, S. Uzunova; "Influence of the pyrolysis temperature on surface characteristics of the composite C/SiO₂ materials prepared from rice husks"; Nanoscience & Nanotechnology 11, 2011, 76 – 80.
- 1.3. D. Angelova, S. Uzunova, I. Uzunov, B. Anchev; "Dependence between oil sorption capacity of pyrolyzed rice husks and the composition and amount of fluids dispersed on their surface"; Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy 47, 2012, 147 – 154.

2. Списания с импакт фактор

- 2.1. I. Uzunov, S. Uzunova, A. Gigova, D. Klissurski, P. Tsokov, D. Angelova; "Synthesis of biogenic carbon/silica material by pyrolysis of rice husks"; Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences 62, 2009, 571 – 578.
- 2.2. S. Uzunova, I. Uzunov, S. Vassilev, A. Alexandrova, S. Staykov, D. Angelova; „Preparation of low-ash-content porous carbonaceous material from rice husks"; Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences 42, 2010, 130 – 137.

- 2.3. D. Angelova, I. Uzunov, S. Uzunova, A. Gigova, L. Minchev; "Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks"; Chemical Engineering Journal 172, 2011, 306 – 311.
- 2.4. I. Uzunov, S. Uzunova, D. Angelova, A. Gigova; " Effects of the pyrolysis process on the oil sorption capacity of rice husk"; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 98, 2012, 166 – 176.

Постери

1. Д. Ангелова, С. Стайков; „Изследване влиянието на температурата на пиролиз върху сорбционния нефтен капацитет на биогенен композитен SiO₂/C съдържащ материал”, VII^{ma} Научна постерна сесия за млади учени – ХТМУ, Май, 2010.
2. D. Angelova, I. Uzunov, S. Uzunova, A. Gigova; „Kinetics of crude oil products adsorption using carbonized rice husks”; Size-Dependet Effects in Materials for Environmental Protection and Energy Application (SIZEMAT 2), September, 2010.
3. D. Angelova, A. Atanasova, A. Gigova, I. Uzunov, S. Uzunova; „Influence of the pyrolysis temperature on surface characteristics and porosity of the composite C/SiO₂ materials prepared from rice husks”; 12th Workshop Nanoscience & Nanotechnology, November, 2010.
4. D. Angelova, A. Atanasova, A. Gigova, S. Uzunova, I. Uzunov; „Influence of the pyrolysis temperature on the percentage and composition of the fluids dispersed on the carbonized rice husks” Seventh National Conference on Chemistry, May, 2011.
5. B. Anchev, I. Uzunov, S. Uzunova, D. Angelova, A. Gigova; ”Influence of the pyrolysis temperature on the porosity and fluids content in composite C/SiO₂ materials prepared from rice husks” Seventh National Conference on Chemistry, May, 2011.

6. Д. Ангелова, С. Узунова, И. Узунов, Б. Анчев; „Влияние на диспергираните флуиди върху сорбционния капацитет на пиролизирани оризови люспи”; VIII^{-ма} Научна постерна сесия за млади учени – ХТМУ, Май, 2011.
7. Д. Ангелова, С. Узунова, И. Узунов; „Определяне на състава и количеството на олеофилните флуиди диспергирани върху карбонизирани оризови люспи при различни температури на пиролиз”; IX^{-та} Научна постерна сесия за млади учени – ХТМУ, Май, 2012.
8. D. Angelova, D. Vasileva, S. Uzunova, I. Uzunov; “Liquid-phase sorption of oil using carbonized rice husks: impact of grain size distribution on the sorption kinetics”; Anniversary Scientific Conference with International Participation, 60 years UCTM, June, 2013.

Цитати

I. Uzunov, S. Uzunova, D. Angelova, A. Gigova; ” Effects of the pyrolysis process on the oil sorption capacity of rice husk”; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 98, 2012, 166 – 176.

Цитирана от:

1. D. Jimenez-Cordero, F. Heras, N. Alonso-Morales, M.A.Gilarranz, J.J. Rodriguez; Porous structure and morphology of granular chars from flash and conventional pyrolysis of grape seeds; Biomass and Bioenergy 54, 2013, 123 – 132.

D. Angelova, I. Uzunov, S. Uzunova, A. Gigova, L. Minchev; ”Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks”; Chemical Engineering Journal 172, 2011, 306 – 311.

Цитирана от:

1. M. Hunsom, C. Autthanit; Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H₃PO₄, K₂CO₃ and KOH; Chemical Engineering Journal 229, 2013, 334 – 343.
2. R. Wahi, L.A. Chuah, T.S.Y. Choong, Z. Ngaini, M.M. Nourouzi; Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview; Separation and Purification Technology 113, 2013, 51 – 63.
3. J. Wang, Y. Zheng, Y. Kang, A. Wang, Investigation of oil sorption capability of PBMA/SiO₂ coated kapok fiber; Chemical Engineering Journal 223, 2013, 632 – 637.
4. M.-M. Li, H.-C. Pan, S.-L. Huang, M. Scholz; Controlled Experimental Study on Removing Diesel Oil Spillages Using Agricultural Waste Products; Chemical Engineering and Technology 36 (4), 2013, 673 – 680.
5. D. Mowla, G. Karimi, K. Salehi; Modeling of the adsorption breakthrough behaviors of oil from salty waters in a fixed bed of

commercial organoclay/sand mixture; Chemical Engineering Journal 218, 2013, 116 – 125.

6. J. Wang, Y. Zheng, A. Wang; Superhydrophobic kapok fiber oil-absorbent: Preparation and high oil absorbency; Chemical Engineering Journal 213, 2012, 1 – 7.
7. M.A. Shavandi, Z. Haddadian, M.H.S. Ismail, N. Abdullah, Z.Z. Abidin; Removal of residual oils from palm oil mill effluent by adsorption on natural zeolite; Water, Air, and Soil Pollution 223 (7), 2012, 4017 – 4027.
8. S.M. Sidik, A.A. Jalil, S. Triwahyono, S.H. Adam, M.A.H. Satar, B.H. Hameed; Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal; Chemical Engineering Journal 203, 2012, 9 – 18.

I. Uzunov, S. Uzunova, A. Gigova, D. Klissurski, P. Tsokov, D. Angelova; “Synthesis of biogenic carbon/silica material by pyrolysis of rice husks”; Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences 62, 2009, 571 – 578.

Цитирана от:

1. A. Datcheva, P. Vassileva, R. Georgieva; Adsorption of lead onto a silica based nanostructured hybrid material containing aluminium; Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences 64 (6), 2011, 815 – 822.
2. X. Yang, K. Ikehata, R. Lerner, Y. Hu, K. Josyula, S.X. Chang, Y. Liu; Agricultural wastes; Water Environment Research 82 (10), 2010, 1396 – 1425.