

УДК 544.77; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2025-1.16>

<https://orcid.org/0009-0009-3490-284X>

<https://orcid.org/0000-0003-3300-3235>

<https://orcid.org/0000-0002-0418-9360>

<https://orcid.org/0000-0001-6149-2326>

<https://orcid.org/0000-0002-2338-8816>

<https://orcid.org/0009-0002-5111-6831>

<https://orcid.org/0009-0001-5074-2112>

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНИЗОВАННЫХ АДСОРБЕНТОВ НЕФТИ



С.М. ТАЖИБАЕВА,
доктор химических наук,
профессор,
tazhibayeva_s@mail.ru



Е.К. ОНГАРБАЕВ,
доктор химических наук,
профессор,
Erdos.Ongarbaev@kaznu.kz



Б.Б. ТЮСЮПОВА,
кандидат химических наук,
ассоциированный профессор,
baimuratovna78@mail.ru



К.Т. ТАСТАМБЕК,
PhD, ассоциированный
профессор,
tastambeku@gmail.com

Х. ЧАНГ, магистр естественных наук, научный сотрудник, zhanghaoran19991999@gmail.com
Н.К. ХАЙРУЛЛА, бакалавр по химии, инженер, khairulla02@mail.ru
А.Н. КЫДЫРАЛИ, магистр по наноматериалам и нанотехнологии, научный сотрудник, aksaule2014r@gmail.com

НАО «КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ»
Республика Казахстан, 050040, Алматы, пр. аль-Фараби, 71

Сорбционный метод удаления разлитой нефти из окружающей среды является наиболее простым и удобным в исполнении. В этой связи путем карбонизации кукурузных початков в интервале температур 500-700 °С получены адсорбенты нефти. Показано, что повышение температуры карбонизации от 500 °С до 600 °С и 700 °С не оказывает влияния на выход продукта, поэтому в качестве адсорбента использованы кукурузные початки, карбонизованные при 500 °С. Содержание углерода и кислорода в карбонизованных при 500 °С отходах растительного сырья составило 91,96 % и 4,45 % соответственно. СЭМ-снимки показывают пористую структуру материалов, полученных из кукурузных початков, размер пор достигает 5-10 мкм. Испытание адсорбционной способности карбонизованных кукурузных початков проводили с помощью нефти месторождения "Мунайлы" Атырауской области, имеющей следующие характеристики: средняя плотность 867,2 кг/м³, содержание серы 0,31 мас. %, смолы 36,0 мас. % и парафинов 1,3 мас. %. Значение адсорбции нефти на поверхности карбонизованных кукурузных початков составляет 8,4 г/г. В области оптимальных массовых соотношений нефть/адсорбент степень извлечения нефти составляет 90-100 %.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: кукурузные початки, карбонизация, нефть, адсорбция.

КАРБОНИЗДЕЛГЕН МҰНАЙ АДСОРБЕНТТЕРІН АЛУ

С.М. ТАЖИБАЕВА, химия ғылымдарының докторы, профессор, tazhibayeva_s@mail.ru
Е.К. ОНГАРБАЕВ, химия ғылымдарының докторы, профессор, Erdos.Ongarbaev@kaznu.kz
Б.Б. ТЮСЮПОВА, химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, baimuratovna78@mail.ru
К.Т. ТАСТАМБЕК, PhD, қауымдастырылған профессор, tastambeku@gmail.com
Х. ЧАНГ, жаратылыстану ғылымдарының магистрі, zhanghaoran19991999@gmail.com
А.Н. КЫДЫРАЛИ, наноматериалдар және нанотехнология бойынша магистр, aksaule2014r@gmail.com
Н.К. ХАЙРУЛЛА, химия бойынша бакалавр, инженер, khairulla02@mail.ru

ҚЕАҚ «ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ»
Қазақстан Республикасы, 050040, Алматы, әл-Фараби даңғылы, 71

Қоршаған ортаны төзілген мұнайдан тазартудың сорбциялық әдісі ең қарапайым және іске асыруға ыңғайлы болып табылады. Осыған байланысты 500-700 °С температура диапазонында жүгері собығын карбонизациялау арқылы мұнайдың адсорбенттері алынды. Карбонизация температурасын 500 °С-тан 600 °С және 700 °С-қа дейін жоғарылату өнім шығымына айтарлықтай әсер етпейтіні анықталды, сондықтан адсорбент ретінде 500 °С-та карбонизацияланған жүгері собығы қолданылды. 500 °С температурада карбонизацияланған өсімдік қалдығындағы көміртегі мен оттегінің мөлшері сәйкесінше 91,96% және 4,45% құрады. Карбонизацияланған адсорбенттердің СЭМ суреттері жүгері собығынан алынған материалдардың кеуекті құрылымын көрсетеді, кеуектер өлшемі 5-10 мкм құрайды.

Карбонизацияланған жүгері собығының адсорбциялық қабілеті Атырау облысы “Мұнайлы” кен орнының мұнайын қолдану арқылы сыналған, оның сипаттамалары: орташа тығыздығы 867,2 кг/м³, күкірт мөлшері 0,31 масс. %, шайыр 36,0 масс. % және парафиндер 1,3 масс. %. Карбонизацияланған жүгері собығының бетіндегі мұнайдың адсорбциясы 8,4 г/г құрайды. Мұнай мен адсорбенттердің оңтайлы массалық қатынастарында мұнайдың бөліну дәрежесі 90-100 %-ға жетеді.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: жүгері собығы, карбонизация, мұнай, адсорбция.

OBTAINING OF CARBONIZED OIL ADSORBENTS

S.M. TAZHIBAYEVA, Doctor of Chemical Sciences, Professor, tazhibayeva_s@mail.ru

Y.K. ONGARBAYEV, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Erdos.Ongarbaev@kaznu.kz

B.B. TYUSSYUPOVA, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, baimuratovna78@mail.ru

K.T. TASTAMBEK, PhD, Associate Professor, tastambeku@gmail.com

H. ZHANG, Master of Science, zhanghaoran19991999@gmail.com

A.N. KYDYRALI, Master in Nanomaterials and Nanotechnology, aksaule2014@gmail.com

N.K. KHAIRULLA, Bachelor in Chemistry, Engineer, khairulla02@mail.ru

AL-FARABI KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY
al-Farabi Ave, 71, Almaty, 050040, Republic Kazakhstan

The adsorption method of removing spilled oil from the environment is the simplest and most convenient to implement. In this regard, oil adsorbents were obtained by carbonization of corn cobs in the temperature range of 500-700 °C. It has been shown that increasing the carbonization temperature from 500°C to 600°C and 700°C does not have a significant effect on the yield of the product, so corn cobs carbonized at 500°C were used as an adsorbent. The carbon and oxygen content in plant waste carbonized at 500°C was 91.96% and 4.45%, respectively. SEM images of carbonized adsorbents show the porous structure of materials obtained from corn cobs, the pore size reaches 5-10 μm. The adsorption capacity of carbonized corn cobs was tested using oil from the “Munaily” field in the Atyrau region, which has the following characteristics: average density 867.2 kg/m³, sulfur content 0.31 wt. %, resin 36.0 wt. % and paraffins 1.3 wt. %. The oil adsorption value on the surface of carbonized corn cobs is 8.4 g/g. The degree of oil recovery in the region of optimal oil/adsorbent mass ratios is 90-100%.

KEYWORDS: corn cobs, carbonation, oil, adsorption.

Введение. Очистка окружающей среды от загрязнителей органического происхождения является одной из актуальных проблем современности. Эта проблема становится особенно острой с учетом разливов нефти, что отражается на состоянии воды, воздуха и почвы [1-2]. Среди методов очистки воды от нефти сорбционный метод является наиболее простым и удобным в исполнении, однако имеются определенные требования к сорбентам [3]. Это высокая сорбционная способность, низкая стоимость и доступность. Таким требованиям отвечают карбонизованные материалы на основе растительного сырья, которые отличаются большим разнообразием. В настоящее время получено и испытано на сорбционную активность по отношению к нефти и жидким углеводородам большое количество сорбентов, полученных из растительного сырья путем их термической обработки [4,5], причем подавляющее большинство из них являются отходами пищевых про-

дуктов [6,7]. В этой связи определенный интерес представляют карбонизованные материалы на основе початков кукурузы. Если в прошлом веке початки кукурузы рассматривались как агропромышленный отход, требующий утилизации, то в настоящее время предложены весьма разнообразные примеры их использования как сырья для получения этанола, в качестве топлива, источника энергии [8-10]. Известно также использование гemicеллюлозы в составе початков кукурузы для получения веществ, хелатирующих ионы тяжелых металлов [11]. Доступность и дешевизна данного продукта позволяют предположить, что его карбонизованные образцы могли бы быть эффективными сорбентами нефти. Целью данной работы является получение сорбентов нефти на основе початков кукурузы и оценка их сорбционных свойств.

Материалы и методы исследования. *Растительное сырье для карбонизации.* Початки желтой кукурузы массой 300 г были предварительно очищены от примесей, разрезаны на мелкие куски размером 0,5 -1,5 см и измельчены на мельнице лабораторной Stegler LM-1000 при скорости вращения ножей 25 000 оборотов/мин в течение 20 мин.

Карбонизация растительного сырья проводилась в диапазоне температур 500 °С-700 °С в течение 1 часа в среде аргона с расходом 3 л/мин.

Нефть. Для оценки адсорбционной способности карбонизованных сорбентов использована нефть месторождения “Мунайлы” Атырауской области. Она имеет среднюю плотность 867,2 кг/м³, содержит серу 0,31 мас. %, смолы 36,0 мас. % и парафины 1,3 мас. %.

Определение элементного состава карбонизованного материала. Элементный состав карбонизованных образцов початков кукурузы определен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на спектрометре JED-2300 (JEOL, Япония).

Сканирующая электронная микроскопия. Электронно-микроскопические снимки поверхности карбонизованных адсорбентов получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LA.

ИК спектроскопическое исследование адсорбента. ИК спектры образцов карбонизованных кукурузных початков регистрировали на FT-IR спектрометре (Shimadzu, Japan). Для проведения исследования образцы сорбента растирали с KBr. Измерения проводили в интервале частот колебаний 3500-500 см⁻¹.

Определение адсорбции нефти на карбонизованном адсорбенте. Для определения адсорбции нефти на карбонизованных адсорбентах 1 г адсорбента помещали в сосуды с различным количеством нефти, смесь тщательно перемешивали и оставляли на 1 ч при температуре 25 °С. После этого адсорбент отделяли от нефти с помощью сита и определяли количество неадсорбированной нефти. Адсорбцию нефти рассчитывали по формуле: $A = (m_1 - m_2) / M$, где m_1 и m_2 – масса нефти до и после адсорбции, г; M – масса адсорбента, г.

Результаты и обсуждение. Проведены исследования по карбонизации кукурузных початков. В *таблице 1* приведен выход твердых продуктов после карбонизации початков кукурузы при температурах 500 °С, 600 °С и 700 °С. Как видно из таблицы, изменение температуры карбонизации кукурузных початков в указанном интервале

не влияет на выход карбонизованных образцов, который составляет в среднем 25,4 %. Низкий выход продуктов карбонизации кукурузных початков объясняется составом исходного образца биомассы. Согласно данным [12], в состав кукурузных початков, высушенных при температуре 60 °С, входят 49,86 % углеводов, 33,53 % сырого жира, 5,49 % влаги, остальную часть составляют волокна и протеины.

Таблица 1 – Выход твердых продуктов при карбонизации початков кукурузы при различных температурах

Температура карбонизации, °	Выход, %
500	25,5 ±0,2
600	25,6 ±0,2
700	25,2 ±0,2

Некоторую информацию о составе карбонизованных адсорбентов можно получить на основе данных ИК-спектроскопии (рисунк 1). ИК-спектр карбонизованных кукурузных початков очень простой и представлен четкой полосой поглощения при частоте колебаний 1750 см⁻¹, которая может быть отнесена к С=О связям углеводов и жирных кислот.

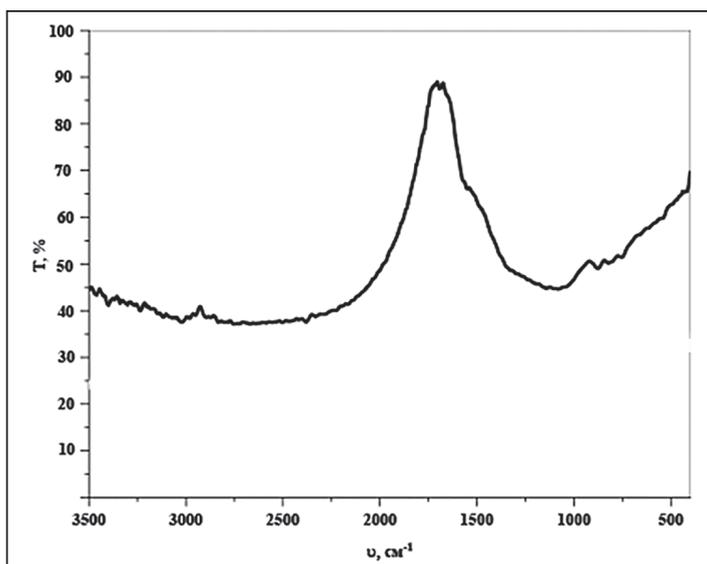


Рисунок 1 – ИК спектр кукурузной початки, карбонизованной при 500 °

Определен элементный состав карбонизованных образцов. Как видно из таблицы 2, в их составе в основном присутствуют углерод и кислород. При повышении температуры от 500 °С до 700°С содержание углерода в составе кукурузной початки снижается от 91,96 % до 88,25 %, а содержание кислорода увеличивается от 4,45 до 10,01 %.

Таблица 2 – Элементный состав сорбентов на основе карбонизованных кукурузных початков, полученных при различных температурах

Элементы	Температура, °		
	500	600	700
C	91,96	88,74	88,25
Si	-	1,43	1,45
O	4,42	9,83	10,01
Br	2,11	-	-
Se	1,51	-	0,29

Для определения структуры поверхности карбонизованных образцов получены их электронно-микроскопические снимки (рисунк 2). Как видно из СЭМ изображений, после карбонизации кукурузных початков образуются пористые материалы со средним диаметром пор менее 10 мкм.

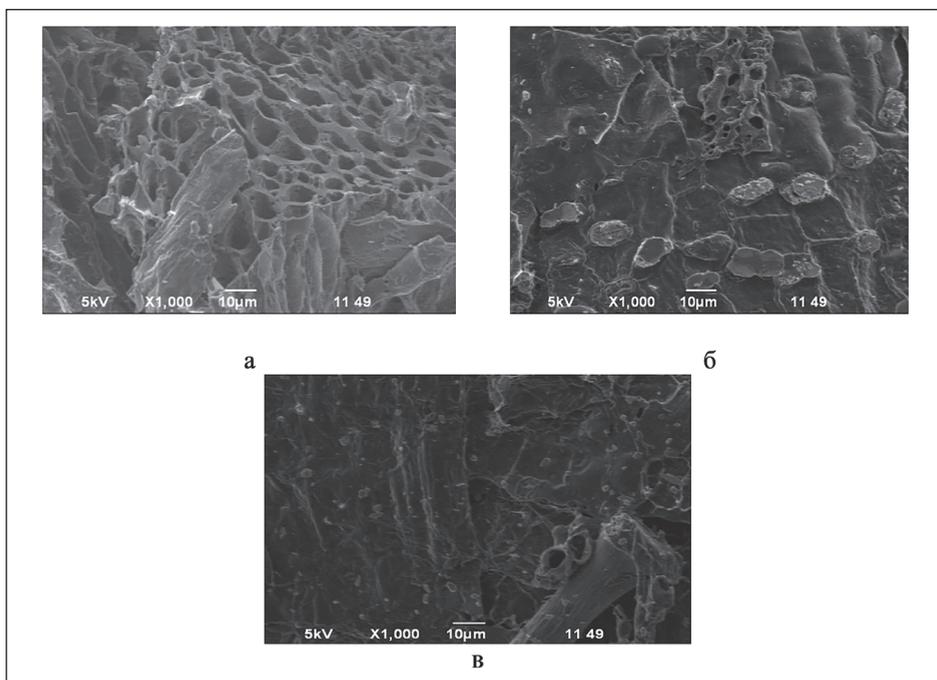


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки карбонизованных образцов кукурузной початки, полученных при температурах 500 °C (а), 600 °C (б), 700 °C (в)

Для адсорбции нефти использованы адсорбенты, полученные путем карбонизации кукурузных початков при температуре 500 °C (рисунк 3). Выбор их обоснован тем, что содержание углерода оказалось максимальным в образцах кукурузных початков, карбонизованных при 500 °C (таблица 2). Как видно из рисунка 3, изотерма адсорбции нефти на карбонизованных кукурузных початках выходит на плато при значениях адсорбции 8,4 г/г. Эти значения адсорбции на углеродных

сорбентах близки к значениям адсорбции, полученных для адсорбции нефти на типичных гидрофобных сорбентах, полученных путем карбонизации дерева и торфа [13,14]. Вероятно, пористость поверхности материала из карбонизованных початков кукурузы способствует интенсивному поглощению нефти. В области оптимальных соотношений массы сорбента и нефти, то есть на начальных участках изотермы адсорбции, степень извлечения нефти составляет 90,0-100,0 %, однако увеличение массы исходной нефти приводит к снижению степени извлечения.

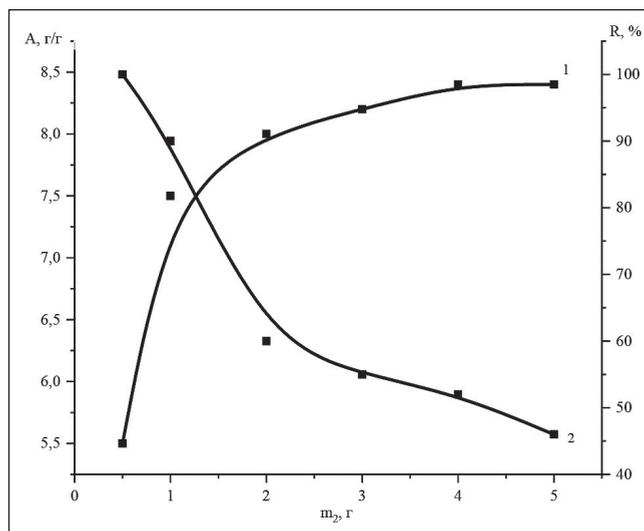


Рисунок 3 – Изотерма адсорбции (1) и степени извлечения нефти (2) карбонизованными кукурузными початками. $T = 25^\circ\text{C}$

В *таблице 4* приведены данные по удельной поверхности карбонизованных кукурузных початков, полученные методом БЭТ по адсорбции азота, а также по уравнению Ленгмюра, и площадь микропор, определенная по T-plot методу. В целом, значения площади поверхности для сорбентов оказались невысокими, $1,37 \text{ м}^2/\text{г}$ по БЭТ и $1,74 \text{ м}^2/\text{г}$ по Ленгмюру. Средний диаметр пор частиц карбонизованных кукурузных початков составляет $14,52 \text{ нм}$. Однако вполне возможно, что именно мелкие поры лучше удерживают в себе адсорбированную вязкую жидкость, нежели крупные.

Таблица 3 – Результаты БЭТ анализа карбонизованных адсорбентов на основе початков кукурузы

Данные по удельной поверхности	Значения поверхностных характеристик адсорбента
Удельная поверхность по многоточечному методу БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	1,37
Удельная поверхность по одноточечному методу БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	1,38
Удельная поверхность по Ленгмюру, $\text{м}^2/\text{г}$	1,74
Удельная поверхность микропор по T-plot методу, $\text{м}^2/\text{г}$	1,30
Средний диаметр пор, нм	14,52

Возможно, что процесс карбонизации початков кукурузы следует проводить при более низкой температуре. В пользу этого свидетельствует и выход углерода в составе початков кукурузы, карбонизованных при температурах 500 °С, 600 °С и 700 °С. Как видно из *таблицы 1*, с увеличением температуры до 700 °С наблюдается уменьшение содержания углерода в составе карбонизованного продукта, что свидетельствует об уменьшении его гидрофобности. Уменьшение гидрофобности соответственно будет уменьшать сродство поверхности сорбента к нефти. Также ввиду низкой удельной поверхности адсорбента на основе кукурузных початков можно предположить, что для открытия пор исходного растительного материала и увеличения удельной поверхности адсорбента необходимо его перед карбонизацией обрабатывать растворами кислот или щелочей.

Таким образом, полученные при 500 °С карбонизованные материалы на основе початков кукурузы по адсорбции нефти сравнимы с известными карбонизованными сорбентами нефти на основе дерева и торфа.

Заключение и выводы.

1. Путем карбонизации початков кукурузы в диапазоне температур 500°С - 700 °С получены сорбенты нефти. Определен элементный состав карбонизованных сорбентов. Содержание углерода в составе карбонизованных при 500°С початков кукурузы составляет 91,96 %, а при повышении температуры до 700 °С оно снижается до 88,25 %.

2. Методом СЭМ показано, что после карбонизации кукурузных початков образуются пористые материалы со средним диаметром пор менее 10 мкм.

3. Установлено, что максимальная адсорбция нефти на карбонизованных початках кукурузы составляет 8,4 г/г. В области оптимальных массовых соотношений нефть/адсорбент степень извлечения нефти составляет 90-100 %.

4. Удельная поверхность адсорбента, определенная по методу БЭТ, составляет 1,37 м²/г.

5. Дальнейшее развитие исследований будет направлено на повышение удельной поверхности адсорбентов путем предварительной кислотной или щелочной обработки растительного материала. 

Исследование проведено в рамках выполнения задач гранта AP19678156, финансируемого Министерством науки и высшего образования РК.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Kök M.V., Varfolomeev M.A. and Nurgaliev D.K. The effect of water on combustion behavior of crude oils // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2020. – Vol. 186. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106700>
- 2 Zhao J., Zhu H., Zhang J., Huang H. and Yang R. Experimental study on the spread and burning behaviors of continuously discharge spill fires under different slopes // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – Vol. 392. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122352>
- 3 Hoang A.T., Nižetić S., Duong X.Q., Rowinski L. and Nguyen X.P. Advanced superhydrophobic polymer-based porous absorbents for the treatment of oil-polluted water // Chemosphere. – 2021. – Vol. 277. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130274>

- 4 Galblaub O.A., Shaykhiev I.G., Stepanova S.V. and Timirbaeva G.R. Oil spill cleanup of water surface by plant-based sorbents: Russian practices // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2016. – Vol. 101. – P. 88-92. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.11.002>
- 5 Rogovski I.L., Kalivoshko S.M., Voinash S.A., Korshunova E.E., Sokolova V. A., Obukhova I.A. and Kebko V.D. Research of absorbing properties of carbon sorbents for purification of aquatic environment from oil products // in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing Ltd. AGRITECH-III-2020. - 2020. – Vol. 548. – P. 8. doi: 10.1088/1755-1315/548/6/062040
- 6 Frezzini M.A., Massimi L., Astolfi M.L., Canepari S. and Giuliano A. Food waste materials as low-cost adsorbents for the removal of volatile organic compounds from wastewater // *Materials*. – 2019. – Vol. 12, № 24. <https://doi.org/10.3390/ma12244242>
- 7 Bostan R., Glevitzky M., Varvara S., Dumitrel G-A., Rusu G.I., Popa M., Glevitzky I. and Vica M.L. Utilization of Natural Adsorbents in the Purification of Used Sunflower and Palm Cooking Oils // *Applied Sciences*. – 2024. – Vol. 14, №11. <https://doi.org/10.3390/app14114417>
- 8 Djatkov D.M., Nesterovic A.Z., Viskovic M.I., Martinov M.L. and Kaltschmitt M. Profitability of corn cob utilization as a fuel in small residential heating appliances // *Thermal Science*. – 2021. – Vol. 25. - P. 2471-2482. <http://dx.doi.org/10.2298/TSCI200508221D>
- 9 Bavaresco A., Fonseca J.M., Scheufele F.B., Silva C. and Teleken J.G. Use of carbonized corn cob biomass to reduce acidity of residual frying oil // *Acta Scientiarum – Technology*. – 2021. – Vol. 43. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v43i1.51303>
- 10 Asonja A., Desnica E. and Radovanović L. Z. Energy efficiency analysis of corn cob used as a fuel // *Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy*. – 2017. – Vol. 12, №1. <https://doi.org/10.1080/15567249.2014.881931>
- 11 Harahap U., Silalahi J. and Alfian Z. Isolation and utilization of corn cobs hemisellulose as chelating agent for lead ions // *Malaysian Journal of Analytical Science*. – 2013. – Vol. 17, № 1. – P. 71-73.
- 12 Omodolapo A. Adedara, Ogunsuyi O. H. and Jagannadh S. Quality Assessment of Corn Cob Monomeric Sugars for Biofuel Production // *International Journal of Research and Innovation in Applied Science (IJRIAS)*. – 2020. – Vol. 5. – P. 218-225. Available: www.rsisinternational.org
- 13 Rudkovsky A.V., Fetisova O.Yu. and Chesnokov N.V. Sorption of Oil Products by Carbon Sorbents from Siberian Larch Bark // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2016. – Vol. 9, № 1. – P. 109-118. <http://dx.doi.org/10.17516/1998-2836-2016-9-1-109-118>
- 14 Kitaeva N.K., Bannova E.A., Alekseeva M.V., Merkov S.M. and Ilicheva N.S. Adsorption properties of carbon sorbents based on carbonized peat // *Biosciences Biotechnology Research Asia*. – 2015. – Vol. 12, № 3. – P. 2393-2403. <http://dx.doi.org/10.13005/bbra/1916>