



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

DOI 10.15328/chemb_2014

<http://bulletin.chemistry.kz/>



ӘОЖ 541.183; 543.54; 541.124; 541.126

^{1,2}М. Нажипқызы*, ^{1,2}Б.Т. Лесбаев,
^{1,2}Г.Т. Смагулова, ^{1,2}А. Бакқара, ^{1,2}З.А. Мансұров, ²Н.Г. Приходько,
¹Т.С. Темірғалиева

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

²Жану проблемалары институты, Қазақстан, Алматы қ.

*E-mail: Meruert.Nazhipkyzy@kaznu.kz

Название статьи

Жалында күйе түзілу үдерістерін зерттеу әлі күнге дейін өзінің өзектілігін жоғалтқан жоқ. Сонымен қатар, *тұрмыстық қалдықтарды өңдеу мен кәдеге жарату* қазіргі таңдағы әлемдік деңгейдегі мәселелерінің бірі болып табылады. Ұсынылып отырған жұмыс полиэтилен қалдықтарының жануы барысында аса гидрофобты күйені синтездеуге және оның толық жануы үшін жану режимін анықтауға негізделген.

Полиэтилен қалдықтарын жағу арқылы аса гидрофобты күйе алу кезінде канцерогенді, ластағыш қосылыстар бөлінуін төмендету үшін әртүрлі катализаторлармен тәжірибе жүргізілді. Катализаторлардың талғампаздығын, эффективтілігін арттыру үшін активтеу (өңдеу) жүргізіліп, тиімді катализатор таңдалынды. Алынған күйе әртүрлі физика-химиялық әдістермен зерттелініп, күйе бөлшектерінің өлшемі, пішіндері туралы толық мәлімет алынды. Аса гидрофобты күйенің химиялық құрамы ИҚ-спектроскопия, электрондық микроскопия, комбинациялық шашырату әдістері арқылы зерттелінді.

Түйін сөздер: аса гидрофобты күйе, полиэтиленді қалдықтар, жалын, жану режимі, катализатор.

М. Нажипқызы, Б.Т. Лесбаев, Г.Т. Смагулова, А. Бакқара,
З.А. Мансұров, Н.Г. Приходько, Т.С. Темирғалиева

Определение режима полного сгорания полиэтиленовых отходов

На сегодняшний день исследование процесса сажеобразования в пламени не теряет свою актуальность. Кроме того, в настоящее время обработка и использование бытовых остатков является одним из актуальных задач в мировом уровне. Предлагаемая работа посвящена синтезу супергидрофобной сажи при сжигании полиэтиленовых отходов и определению режима горения для ее полного сгорания.

В процессе получения сажи, обладающей супергидрофобными свойствами при сжигании полиэтиленовых отходов, проводились эксперименты с уменьшением канцерогенных, загрязняющих веществ, и с разными катализаторами. Для обеспечения селективности и увеличения эффективности катализатора предварительно были проведены процесс активации (травления). Для установления полной информации о структуре и химическом составе получаемой сажи она была исследована физико-химическими методами: сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, Рамановская спектроскопия.

Ключевые слова: супергидрофобная сажа, полиэтиленовые отходы, пламя, режим горения, катализатор.

M. Nazhipkyzy, B.T. Lesbayev, G.T. Smagulova, A. Bakkara,
Z.A. Mansurov, N.G. Prikhodko, T.S. Temirgalieva

Determination of complete polyethylene waste combustion mode

Nowadays the investigation of soot formation process into flame does not lose its importance. Moreover in the present time processing and use of household residues is one of the most important problems on the world level. This paper is

devoted to the synthesis of superhydrophobic soot by burning polyethylene waste and determine of combustion mode for its complete combustion.

In the process of producing soot having superhydrophobic properties by burning of polyethylene wastes the experiments were performed with a reduction of carcinogenic, pollutants, and with different catalysts. For provide the selectivity and rise effectiveness of the catalyst were conducted the activation process (etching). To obtain complete information about the structure and chemical composition the soot was investigated by physicochemical methods: SEM, IR-spectroscopy, Raman spectroscopy.

Key words: superhydrophobic soot, polyethylene waste, flame, combustion mode, catalysts.

Кіріспе

Қазіргі таңда жалында күйе түзілу үдерістерін зерттеу өзінің өзектілігін жоғалтқан жоқ. Оның себептері мынандай: біріншіден, күйе үлкен көлемде өндіріліп, резеңке толтырғышы ретінде және баспа бояуларында кеңінен пайдаланылады. Екіншіден, энергетикалық қондырғыларда көмірсутекті жанармайды өртеу кезінде қоршаған ортаны канцерогенді ластаушы болып табылады. Жану барысында күйе түзілумен қатар наноқұрылымды материалдар түзіледі. Олардың түзілу механизмі күйе түзілу механизмімен байланысты.

Күйенің қасиеттерінің бірі – гидрофобтылық. Сондықтан жалында гидрофобты көміртекті бетті тиімді шарттарда синтездеу қажеттілік танытуда. Қазіргі кезде әртүрлі материалдарға суға, ылғалға төзімділік беру үшін гидрофобты өнімдерді алу өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Бірқатар жағдайларда заттардың сенімді қызмет етуі үшін оның үстіңгі қабатының жоғарғы дәрежелі су сіңірмеушілік қасиеттерін қамтамасыз ету қажет. Бұған мысал ретінде автокөлік әйнектері, ұшақ пен кеме әйнектері, қорғаныс костюмдері, сұйықтықтарды құятын түтікшелердің ішкі қабаты және т.б. заттар жа-тады.

Sayangdev Naha көміртекті қабаттың жылдам шөгу әдісін ұсынды. Бұл синтездеу әдісі 20 дан 50 нм-ге дейінгі немесе одан да үлкен ірі жеке бөлшектерден (наномоншақтар) тұратын үлкен агрегаттарды алуға мүмкіндік береді. Бұл әдісте катализатор ретінде никель және ацетиленді жалынның (700°C) жануы пайдаланылып, астына көміртекті қабатты түзу үшін 450 нм кремний табақшасы қойылды. Кремний табақшасы уақыттың әртүрлі экспозициясында жанарғыдан 10 мм биіктікке орналастырылды. [1] жұмыстың авторлары, жалында бетті өңдеу тәсілдерінен тәуелсіз, бетте синтезделген көміртекті наноқұрылымдар бірдей болады деген тұжырымға келген.

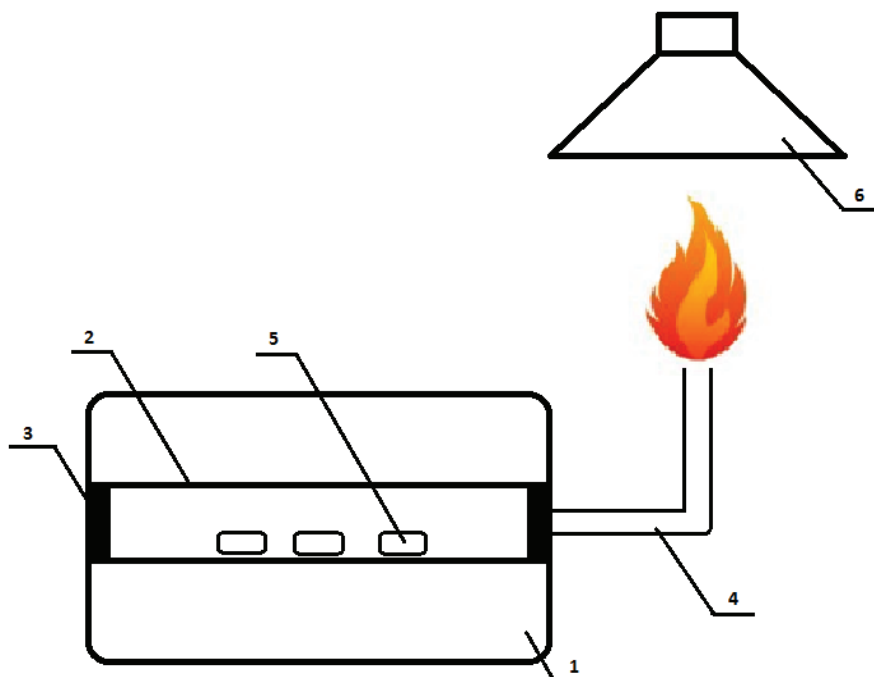
[2, 3] жұмыстың авторлары, наномоншақтар деп атап кеткен көміртекті нанобөлшектердің түзілу аумағының құрамы мен көлемі (2,5; 5; 7,5 мин) экспозиция уақытына байланысты болып келетіндігін көрсеткен. Табақшаның ортасына жақын жерде үлкен көміртектік тізбекті құрылымдар – наномоншақтар жеңіл түзілетіндігі анықталған.

Жыл өткен сайын Жер тұрғындарының өмір деңгейінің артуына байланысты тұрмыстық қалдықтардың көлемі артуда. Қазіргі таңда жылына 65 миллион тонна полиэтилен мен 60 миллион тонна полипропилен өндіріледі. Осыдан, тұрмыстық қалдықтың 40%-тен жоғары мөлшерін синтетикалық полимерлерден жасалған қарапайым жағдайда ыдырамайтын қалдықтар құрайды. Тұрмыстық қалдықтарды кәдеге жарату өте төмен деңгейде болғандықтан, лақтырылып тасталған полиэтилен қалдықтары дамушы елдердің экологиясына айрықша зиян келтіреді. Тасталған полиэтилен қалдықтардың тек 3%-ы ғана қайта өңделіп, қалған бөлігі қоқыс тастайтын жерлерге тасталады. Сондықтан полиэтилен қалдықтарын кәдеге жарату экологиялық өзекті мәселелердің бірі. Полиэтилен – полиолефин класының, этиленді полимерлеу арқылы алынатын полярсыз синтетикалық полимері болып табылады. Ашық жалын берген кезде бұндай материалдар көміртек оксидін, қанықпаған көмірсутектерді, органикалық қышқылдарды және альдегидтерді бөле отырып, ыстаушы жалынмен жанады.

Ұсынылып отырған жұмыстың мақсаты – полиэтилен қалдықтарының аса гидрофобты күйе түзе отырып, толық жануы үшін арнайы режимін анықтау болып табылады.

Тәжірибелік бөлім

Полиэтилен қалдықтарын жағу арқылы аса гидрофобты күйе алу саласында бұрын жасалған жұмыстарды талдай отырып, үдерісті дәлірек басқаруға, мақсатты өнімнің шығымын арттыруға мүмкіндік беретін жаңа қондырғы



1 – электр энергиясын полиэтилен үлгіні қыздыратын жылу энергиясына айналдыратын, айнымалы ток көзіне қосылған трансформатор; 2 – үлгінің іргесін қалайтын кварц түтік; 3 – қақпақша; 4 – полиэтилен ыдыраған кезде бөлінетін жанғыш газдардың металл түтігі; 5 – полиэтилен үлгілері; 6 – жоғарғы бөлігі тартумен (тяга) жабдықталған күйені толық жинақтауға және жану үдерісін күшейтуге арналған күйе жинағыш.

1-сурет – Полиэтилен қалдықтарын жағу арқылы аса гидрофобты күйе алуға арналған жанарғының сызбанұсқасы

құрастырылды. Жану қондырғысының сызбанұсқасы 1-суретте көрсетілген.

Шикізат ретінде алдын-ала біріншілік тазалаудан өткен тұрмыстық полиэтилен қалдықтары қолданылды. Тазалаудан бұрын ұсату рәсімі жүргізілді. Тазалау беттік активті заттар қоса отырып, ұсатылған үлгіні ыстық сумен жуу арқылы жүзеге асырылды. Жұмыс бастапқы заттың аздаған мөлшерімен жүргізілгендіктен ұсату және жуу үдерістері қолдан жүргізілді. Жуылғаннан кейін үлгілер қалыпты жағдайда кептірілді. Кептіру үдерісі аяқталғаннан кейін, реакторға салуға ыңғайлы үлгі алу үшін ұсатылған үлгілер химиялық деструкциясыз электр плиткасында фарфор қайықшада балқытылды. Реактор 220 В айнымалы ток көзіне қосылған қыздырғыш элементінен тұрды, оған полиэтилен үлгілері салынған кварц түтік орнатылды. Тәжірибе барысында полиэтиленнің қарқынды ыдырауы 400-410°C температурада басталатыны анықталды. Бұл үдеріс сары түсті ақ түтіннің бөлінуімен жүреді. Бөлінген газ тәрізді ыдырау өнімдері қарқынды, ыстаушы жалынмен жанады. Полиэтиленнің

жануы барысында, мақсатты өнім – күйенің алынуымен қатар, көптеген мөлшерде ластағыш және канцерогенді қосылыстар: бензопирен, көміртек монооксиді, альдегидтер және т.б. атмосфераға зиянды әсер тигізетін қосылыстар бөлінеді. Үдерістің “экологиялылығын” арттыру үшін термиялық деструкция үдерісінде катализаторлар қолданылған тәжірибелердің бірнеше қатары жүргізілді. Катализатор ретінде, келесі құрамдас компоненттерден тұратын құрылыста қолданылатын саз пайдаланылды: құрамында кремний, алюминий, сонымен қатар, калий және натрий бар қосылыстар. Катализатор бөлшектерінің өлшемі – орта есеппен 5 мкм құрады. Катализатордың талғампаздығын қамтамасыз етіп, эффективтілігін арттыру үшін алдын ала активтеу (улау) үдерісі жүргізілді. Улау балқытқыш қышқыл (фторсутекті) және тұз қышқылымен жүргізілді. Айта кететін жағдай, улау үдерісінде катализатордың кеуекті құрылымы елеулі түрде өзгереді. Фторсутекті қышқыл негізіндегі реагентпен улаған кезде, бөлшек бетінен әйнек кристалды наноөлшемді қабықша алынып тасталынды және газды жіберу

нәтижесінде (катализатордың шартты белгісі – МКПК-1) ашық кеуекті құрылым түзіліп, улау өнімдерінің меншікті ауданы төмендеді ($0,6 \text{ м}^2/\text{г}$ -ға дейін).

Өндеуге тұз қышқылын қолданған кезде, бастапқы сазды материал қомақты өзгеріске ұшыраған: үлгі құрамына кіретін кальциттің бұзылуы жүзеге асып, аморфты және кристалдық алюмосиликаттардың – монтмориллонит, глауконит, клиноптилонит құрамынан алмасуға қабілетті катиондар жойылып, меншікті беттік ауданның ($22 \text{ м}^2/\text{г}$ -ға дейін) жоғары мәнін қамтамасыз ететін, $3,5 \text{ нм}$ аймақтағы кеуектің өлшемі бойынша максимал таралуымен мезокеуекті құрылымның түзілуіне әкелген (катализатордың шартты белгісі – МЗПК-1). Сонымен қатар, сазды қышқылдармен өндеу, қышқылдық орталықтардың пайда болуына алып келген, pK_a мәні $2,1-6,4$.

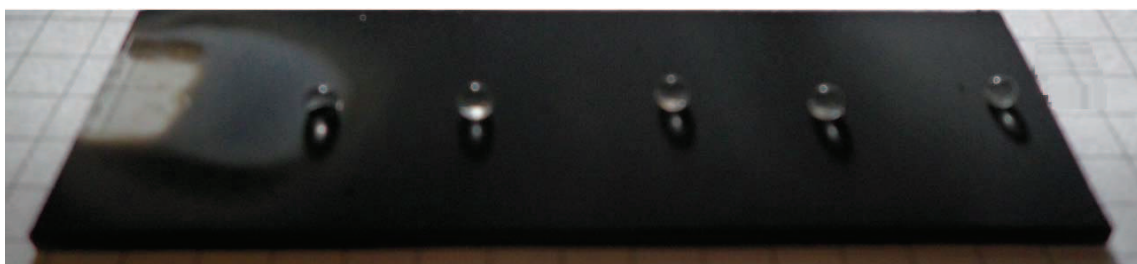
Зерттеу нәтижелері және оларды талдау

Қондырғыны жүктеу үшін реакциялық қоспа келесі түрдегідей дайындалды: қыздыру барысында полиэтилен м-ксиллда қыздырылды, қыздырылған ерітіндіге ұнтақ болып үгітілген

катализатордың нақты мөлшері енгізіліп (үгіту шарлы диірменде жүргізілді), араластырылды және еріткіштің буланып кетуіне дейін қалдырылды. Реакциялық қоспа қатты қабықша күйінде алынды. Полиэтилен: катализатордың массалық қатынасы $3:1$ құрады. $2-3 \text{ мм}$ -ге дейін ұсатылған қабықша каталитикалық реакторға салынды. Тәжірибелер МЗПК-1 катализаторының тиімді екендігін көрсетті.

Осы катализаторды қолданған кезде мақсатты өнімнің шығымы елеулі түрде артып, зиянды заттардың бөлінуі минимумға жақындады. Бұдан басқа, МЗПК-1 катализаторын қолданған кездегі күйенің сапасы, катализатор қолданбаған немесе МКПК-1 катализаторын қолданған кездегі күйенің сапасынан әлдеқайда артық болды.

Осыдан, күйенің қасиетіне кері әсер ететін полициклді ароматты қосылыстардың мөлшері елеулі түрде төмендеді. 2-суретте МЗПК-1 катализаторын қолданып алынған күйенің қабатымен қапталған әйнек кварц табақшаның бетіндегі су тамшыларының күйін көрсететін сурет ұсынылған.



2-сурет – Шыны кварцты табақша бетіне күйе қабатын отырғызғандағы су тамшыларының тәртібі

МЗПК-1 катализаторының тиімділігі бетінің құрылысына байланысты болады сәйкесінше, катализатордың сыртқы бетінде жүретін деструкция үдерісіне байланысты болады. Себебі, дәл осы катализатордың кеуегінің ішінде циклену, ароматтану, диспропорциялану реакциялары жүреді. Осыдан, өнім құрамының түзілуінде катализатордың кеуектілігі маңызды рөл атқаратындығы байқалды. МЗПК-1 катализаторын қолданғанда жану кезінде зиянды заттардың аз мөлшері бөлінетін, алкандармен олефиндер қоспасы деструкция өнімі болып табылған, ал түзілген күйенің сапасы, катализатор қолданбай немесе МКПК-1 катализаторын қолдана отырып полиэтиленді

жағу нәтижесінде алынған күйелермен салыстырғанда әлдеқайда жоғары болған. Алайда, алюмосиликатты катализатордың активтілігі мен талғампаздығына, олардың қышқылдығы да әсер етеді.

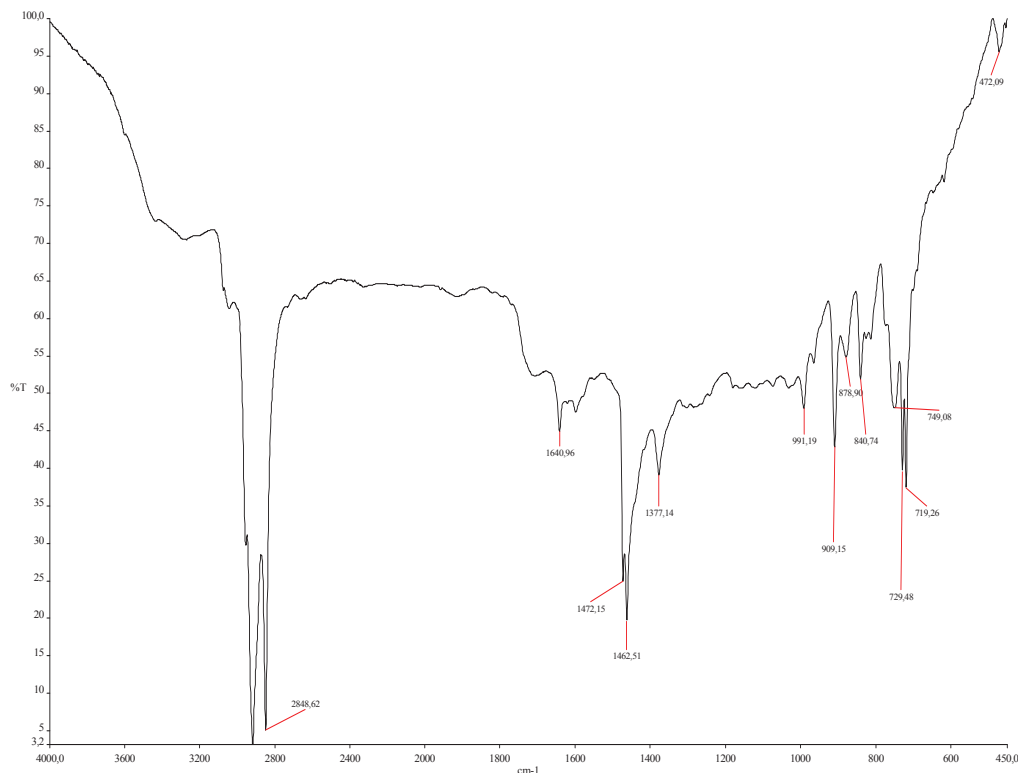
Сөйтіп, алдыңғы жану үдерісіне бастапқы саты ретінде полиэтиленнің термиялық деструкциясына катализатор ретінде табиғи алюмосиликатты қолдану, бұл үдерістің “экологиялылығы” мен күйе сапасын жақсартып отырып оңтайлануына мүмкіндік береді. Нәтижесінде алынған күйені гидрофобты композициялық материалдар алу үшін табиғи кварц материалдарын модификациялау мақсатында қолдануға болады.

Полиэтилен қалдықтарын жағу нәтижесінде алынған күйе әртүрлі физика-химиялық әдістермен зерттелінді.

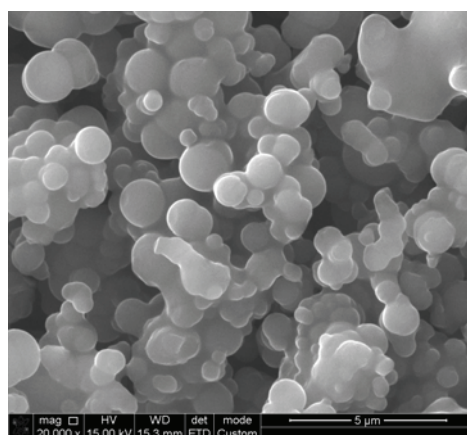
Жоғары бөлгіш электронды микроскоп, комбинациялық шашырату спектроскопия, ИҚ-спектроскопия сияқты және т.б. заманауи әдістерді қолдана отырып, зерттелініп отырған үлгінің өлшемі, құрылымы, күйе бөлшектерінің физика-химиялық қасиеттері туралы жеткілікті толық мәлімет алуға болады.

Полиэтилен қалдықтарын жағу арқылы алынған күйе үлгілерінің ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттелуі төменде келтірілген (3-сурет).

Полиэтилен қалдықтарын жағу арқылы алынған күйе үлгілерінің ерігіш бөлігінің ИҚ-спектрлері келесі жиіліктегі жұтылу жолақтарына ие: 2925 см^{-1} , 2849 см^{-1} , 1641 см^{-1} , 1472 см^{-1} , 1462 см^{-1} , 1377 см^{-1} , 991 см^{-1} , 909 см^{-1} , 879 см^{-1} , 841 см^{-1} , 749 см^{-1} , 729 см^{-1} , 719 см^{-1} . Ең интенсивті 2925 см^{-1} , 2849 см^{-1} және 1462



3-сурет – Алынған полиэтиленді күйенің ерігіш бөлігінің ИҚ-спектрі



4-сурет – Полиэтилен қалдықтарының жануы барысында алынған күйенің электронды-микроскоптық көрінісі

cm^{-1} толқын ұзындықты жұтылу жолақтары сәйкесінше, С–Н (алифатты) байланысының тербелісіне негізделген. Бұл алкандардың, алкендердің, алкиндердің қоспасының бар екендігін дәлелдейді. $900 - 675 \text{ cm}^{-1}$ аймағында жатқан жұтылу жолақтары С–Н (ароматты) байланысының тербелісіне негізделген, ол полиароматтылардың бар екендігін растайды. $700 - 750 \text{ cm}^{-1}$ толқын ұзындығының аумағында жатқан жұтылу жолақтары галоген туындылы органикалық қосылыстардың бар екендігін дәлелдейді.

Осылайша, жүргізілген тәжірибелердің нәтижелері, ауаның шектеулі берілуі кезінде термиялық өңдеу барысында түзілетін ыдырау өнімдерін жағу арқылы полиэтилен жалынында, аса гидрофобты қасиеті бар күйе өнімдерінің алыну мүмкіндігінің бар екендігін көрсетті. Алынған күйе үлгілерінің ИҚ-спектрлік зерттеулері ұсынылып отырған шарттарда полиэтиленнің жануы кезінде канцерогенді өнімнің минимал мөлшері ғана түзілетіндігін көрсетті.

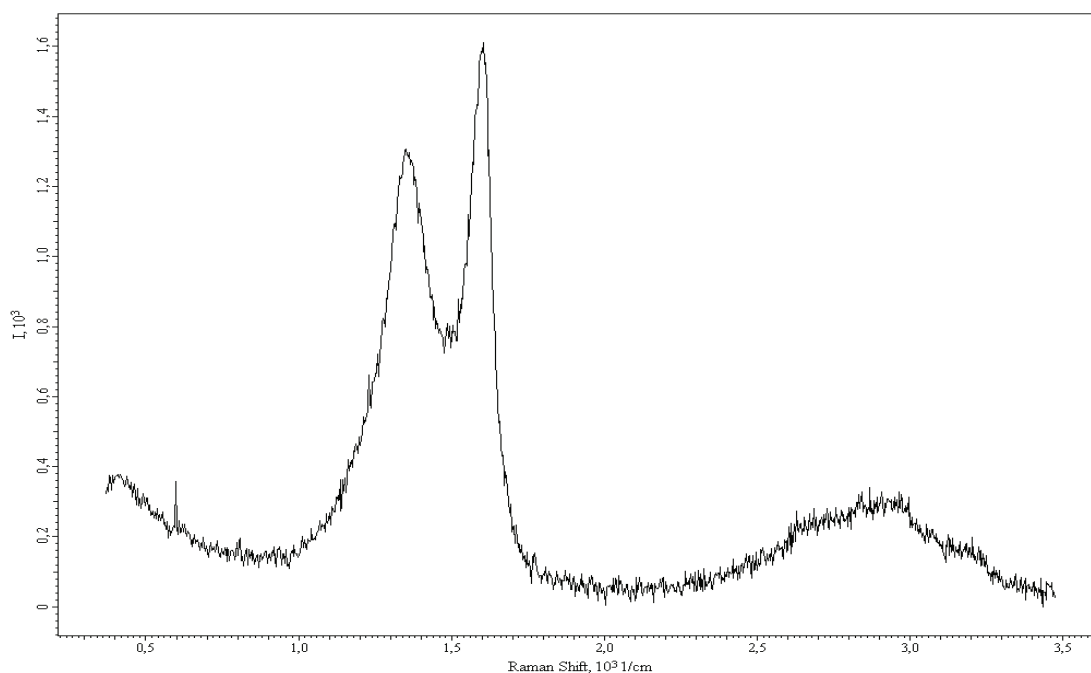
Сонымен қатар, полиэтилен қалдықтарының жануы нәтижесінде алынған күйенің құрамы электронды микроскоп арқылы зерттелінді (4-сурет).

Электрондық микроскоп арқылы алынған микрокөріністердің талдауы күйе бөлшектері пішінінің сфералық күйге жақын екенін, бірақ құрамында дұрыс емес пішінді ірі бөлшектердің де бар екендігін көрсетті. Бөлшектердің өлшемі наноөлшемнен микро өлшемге дейін өзгеруі байқалған.

Электрондық микроскоп нәтижелері бойынша күйеге аса гидрофобты қасиетті 20-50 нм өлшемдегі сфералық құрылымдардың беретіні анықталды.

Үлгінің комбинациялық шашырату спектрлері 5-суретте келтірілген. Комбинациялық шашырату спектрлерінен көрініп тұрғандай, алынған көміртектің екі модификациясы байқалған. Олар аморфты көміртек 1350 cm^{-1} (D - аморфты) және графитті 1590 cm^{-1} графитті (G - графит). Сонымен қатар, 1470 cm^{-1} шамасындағы комбинациялық шашырату шыңдары наносфералық құрылым (наномоншақтар) шыңына сәйкес келетіндігі анықталды.

Алынған күйе үлгілерін гидрофобтылыққа зерттеу мақсатында күйеден 70% спирт ерітіндісінде эмульсия дайындалды. Түзілген эмульсия таза кремний табақшасының бетіне жағылып, бөлме температурасында кептірілді.



5-сурет – Полиэтилен қалдықтарының жануы барысында алынған күйенің комбинациялық шашырату спектрлері

Одан кейін алынған бетке «тамшыларды отырғызу» әдісі арқылы су тамшысын тамыза отырып, жұғу бұрышы өлшенді. Зерттеулер жұғу бұрышының 155° , яғни алынған күйенің аса гидрофобты екендігін көрсетті.

Қорытынды

Полиэтилен қалдықтарын жағу кезінде аса гидрофобты қасиетке ие болатын күйені синтездеуге арналған зертханалық құрылғы

жинақталып, синтезделген күйенің құрамы мен құрылысы физика-химиялық зерттеулер арқылы зерттелінді. Күйеге аса гидрофобты қасиетті 20-50 нм өлшемдегі сфералық пішіндегі күйе бөлшектерінен тұратын «наномоншақтар» тәрізді құрылымдардың беретіндігі анықталды. Сонымен қатар, полиэтилен қалдықтарының жану үдерісіне МЗПК-1 катализаторын қолдану тиімді екені анықталды.

Әдебиеттер

- 1 Sayangdev N., Swarnendu S., Ishwar K.P. Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces // Carbon. – 2007. – Vol.45. – P.1696–1716.
- 2 Levesque A., Binh V.T., Semet V., Guillot D., Fillit R.Y., Brookes M.D., Nguyen T.P. Mono disperse carbon nanopearls in a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes // Thin Solid Films. – 2004. – Vol.464–465. – P.308–314.
- 3 Sen S, Puri IK. Flame synthesis of carbon nanofibers and nanofiber composites containing encapsulated metal particles // Nanotechnology. – 2004. – Vol.15. – P.264–268.
- 4 Mansurov Z.A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Chernoglazova T.V., Chenchik D.I., Smagulova G.T. Synthesis at Superhydrophobic Soot Flames and its Applied Aspects // World (International) Conference on Carbon. – Krakow, Poland, 2012. – ID 768.

References

- 1 Sayangdev N, Swarnendu S, Ishwar KP (2007) Carbon 45:1696–1716.
- 2 Levesque A, Binh VT, Semet V, Guillot D, Fillit RY, Brookes MD, Nguyen TP (2004) Thin Solid Films 464–465:308–314.
- 3 Sen S, Puri IK (2004) Nanotechnology 15:264–268.
- 4 Mansurov ZA, Nazhipkyzy M, Lesbayev BT, Prikhodko NG, Chernoglazova TV, Chenchik DI, Smagulova GT (2012) Synthesis at Superhydrophobic Soot Flames and its Applied Aspects. Abstracts of World (International) Conference on Carbon. Krakow, Poland. ID 768.