

УДК 665.61:503.36

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ПРИРОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗО-И ЛИГНИНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ
ДЛЯ СБОРА ПРОЛИВОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

*канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ, Ю.А. БУЛАВКА,
Л.А. ПОПКОВА, С.С. ПИСАРЕВА
(Полоцкий государственный университет)*

Исследована возможность использования в качестве сорбентов для ликвидации нефтяных разливов целлюлозо- и лигнинсодержащих отходов лесной и сельскохозяйственной промышленности. Выполнен сравнительный анализ отобранных образцов с промышленно производимыми аналогами на основе торфа. Изучена сорбционная способность древесных отходов и отходов растениеводства по отношению к легкой нефти и нефтепродуктам с различной плотностью (к керосину, дизельному топливу, масляному погону). Обнаружены факторы, влияющие на сорбционные свойства образцов: степень измельчения исходного сырья и содержания целлюлозы, плотность сорбтива. Установлено, что перспективно и экономически целесообразно направление утилизации местных крупнотоннажных целлюлозо- и лигнинсодержащих древесных отходов и отходов растениеводства в качестве сорбента в технологических процессах удаления нефти и нефтепродуктов благодаря низкой стоимости и широкой сырьевой базе, достаточной нефтеемкости и гидрофобности, возможности использования насыщенных углеводородами сорбентов без повторного загрязнения природных объектов.

Введение. Нефтяные загрязнения окружающей среды во многом выделяются среди прочих. Известно, например, что литр нефти лишает кислорода 40 тысяч литров воды, тонна нефти загрязняет 12 кв. км водной поверхности. Содержание в воде нефтепродуктов выше 0,1 мг/л придает мясу рыб неустрашимый ни при каких технологических обработках привкус и специфический запах нефти. Нефтепродукты в почве необратимо угнетают развитие растений при концентрации свыше 2 г на 1 кг почвы (порог фитотоксичности), происходят задержка или полное выпадение фенофаз в развитии растений, морфологические изменения растений, на 20...30 дней задерживается начало вегетации [1]. Не последнее место среди средств ликвидации нефтяных разливов занимают так называемые нефтяные сорбенты – материалы, способные впитывать в больших количествах нефтепродукты, препятствуя тем самым их миграции в окружающей среде [2].

На отечественном и зарубежном рынках имеется большое разнообразие сорбционных материалов для ликвидации нефтяных разливов. Сорбенты создаются на основе различных органических и неорганических материалов. Многие из них являются достаточно эффективными и обладают высокой сорбционной емкостью, однако энергетические и материальные затраты на их производство определяют высокую стоимость продукта, что зачастую не удовлетворяет требованиям потребителей. Вместе с тем перспективные и экономически выгодные сорбенты представляется возможным изготавливать из местного вторичного сырья. В последние годы активно ведутся разработки по получению нефтяных сорбентов для сбора проливов углеводородов на основе отходов лесной и сельскохозяйственной промышленности, использование этого типа сырья обусловлено достаточно высокой поглощающей способностью получаемых сорбентов, их низкой стоимостью, доступностью как местного материала и возможностью дальнейшего применения. Основные компоненты таких отходов представлены в таблице 1 [3 – 5].

Таблица 1

Основные компоненты растительной биомассы

Вид сырья	Целлюлоза	Лигнин	Пентозаны	Зольные вещества
Солома пшеницы	34,8...49,2	24,5	19...30	4,6...5,5
Солома ржи	40,4...49,3	22,9	27,7...28,8	3,1...4,1
Солома риса	42,9	17,9	27,1	15,3
Стебли ярового рапса	30,7	18,5	20,2	10,9
Кора сосны	17,6...18,8	38,2...44,7	6,5...14,4	1,1...1,8
Опилки сосны	53,18... 55,08	28,45... 29,48	10,85... 13,25	0,17...0,2

Повышенный интерес к целлюлозосодержащему растительному сырью обусловлен тем, что целлюлоза имеет сложную надмолекулярную структуру, минимальными структурными элементами целлюлозного волокна являются микрофибриллы, состоящие из нескольких сотен макромолекул целлюлозы. Микрофибриллы имеют аморфно-кристаллическое строение. Кристаллические участки ответственны за

прочность, аморфные – за сорбционную способность волокон [6]. Аморфная область целлюлозы в целом формируется поверхностными молекулами ее микрофибрилл и их фрагментов, обладающих полимикрорекристаллической пористой структурой [7 – 8]. Одной из основных составляющих растительной биомассы также является лигнин, который придает жесткость клеточным стенкам и действует как межклеточное связующее вещество. Структура растительных материалов характеризуется наличием пор, относящихся к гетеропористым, радиус кривизны которых меняется в широком диапазоне, пористость анизотропная, кроме того, присутствуют полости между структурными элементами, открытые (сообщающиеся) поры-каналы, пронизывающие весь ее объем, и не сообщающиеся поры-ячейки [9].

Цель исследования – установление сорбционных свойств местных древесных отходов и отходов растениеводства, оценка пригодности их использования для сорбции нефти и нефтепродуктов с различных поверхностей.

Объекты и методы исследований. В качестве объекта исследования выбраны опилки и кора сосны *Pinus silvestris*, солома злаковых культур в виде топливных гранул (пеллет) и околоплодники рапса (*Brassica napus*) и редьки (*Raphanus*). Высушенное сырье подвергалось механической обработке (измельчение проводилось до гранулометрического состава до 1,0 мм) и сухому фракционированию на лабораторных ситах (в соответствии с ГОСТ 12536-79). Часть образцов в течение 1 часа обработали 1,5 %-ным раствором гидроксида натрия в соответствии с общепринятой в химии древесины методикой [10].

Для анализа сорбционной способности выбраны нефтепродукты, производимые на ОАО «Нафтан»: вакуумный дистиллят 4-го погона (ВД-4), дизельное топливо (ДТ) и керосин осветительный (марки КО-20) с различной плотностью 890, 831 и 775 г/см³ при 20 °С соответственно. Для изучения нефтеемкости выбрана легкая нефть плотностью 848 г/см³ при 20 °С. Для определения сорбционной способности по отношению к нефти и нефтепродуктам образцов их точные навески (около 1 г) насыпали в стеклянные цилиндры с дном из капроновой сетки. Цилиндры помещали в сорбтив. Контактное взаимодействие образцов с углеводородами проводили в течение суток. Затем цилиндры вынимали, давали стечь избытку нефтепродукта в течение 10 минут и взвешивали на аналитических весах в предварительно тарированном стакане на 50 см³. Количество поглощенного углеводорода определяли гравиметрическим методом [11]. Водопоглощение образцов определяли по ГОСТ 24160-80, а плавучесть и степень отжима – по методикам, приведенным в [12].

Результаты и их обсуждение. Поглощающая способность по отношению к нефти и нефтепродуктам сорбентов в нативном виде фракций 0,25...1 мм, полученных из отходов лесной и сельскохозяйственной промышленности, представлена на рисунке 1 в виде графической зависимости изменения сорбционной способности от плотности сорбтива (на рисунке не показана нефтеемкость сорбентов из отходов растениеводства – соломы и околоплодников рапса и редьки).

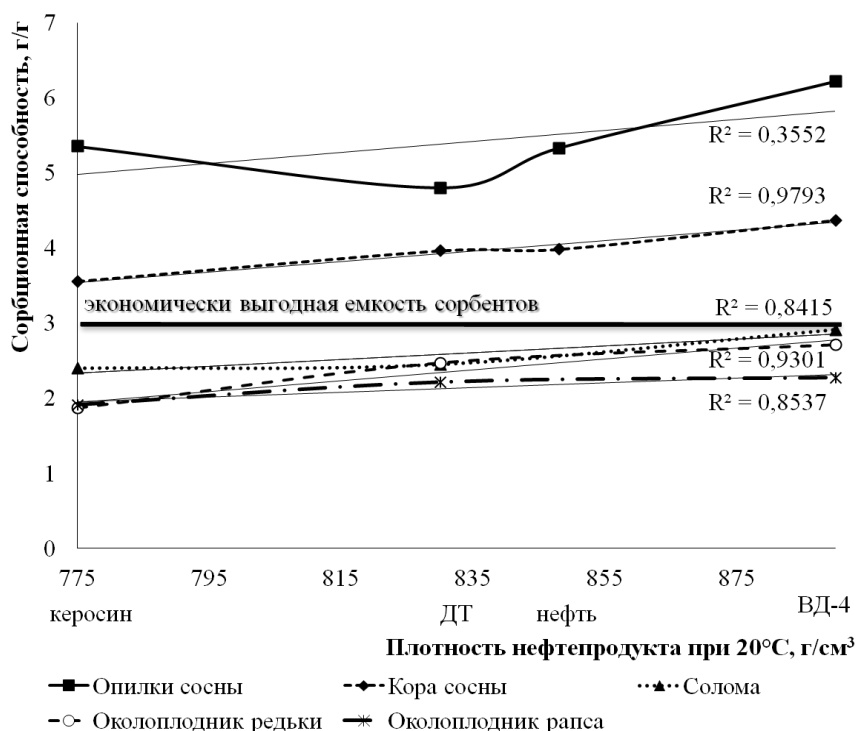


Рис. 1. Сорбционная способность по отношению к нефти и нефтепродуктам сорбентов в нативном виде

Анализ сорбционной способности по отношению к нефти и нефтепродуктам сорбционных материалов в нативном виде показал, что исследуемые образцы можно отнести к объемно-пористым сорбентам, поглощающим поллютант за счет капиллярных сил и удерживающим его в объеме за счет адгезии. Кроме того, установили ряд закономерностей:

- для большинства образцов установлена линейная зависимость (величина достоверности аппроксимации R^2 близка к единице) – увеличение плотности нефтепродукта приводит к возрастанию сорбционной способности, вероятно, тяжелые нефтяные фракции поглощаются всеми образцами значительно эффективнее, чем легкие, в связи с увеличением энергии адгезионной связи сорбируемого вещества с поверхностью сорбции и различиями в физико-химических свойствах этих нефтепродуктов;

- поглощающая способность сорбентов на основе древесных отходов коррелирует с содержанием целлюлозы в сорбенте: чем выше содержание целлюлозы, тем больше степень поглощения нефтепродукта;

- экономически эффективная сорбционная способность (свыше 3,0 г/г) установлена для опилок и коры сосны, замечено, что отходы деревообработки в два раза более эффективны, чем отходы растениеводства при поглощении различных нефтепродуктов (керосина, ДТ и ВД-4).

Однако установлено, что отходы растениеводства показывают высокие результаты по сорбции нефти в отличие от других нефтепродуктов. На рисунке 2 представлены результаты анализа сорбционной способности по отношению к нефти (а) и ДТ (б) сорбентов в нативном виде и после обработки раствором щелочи.

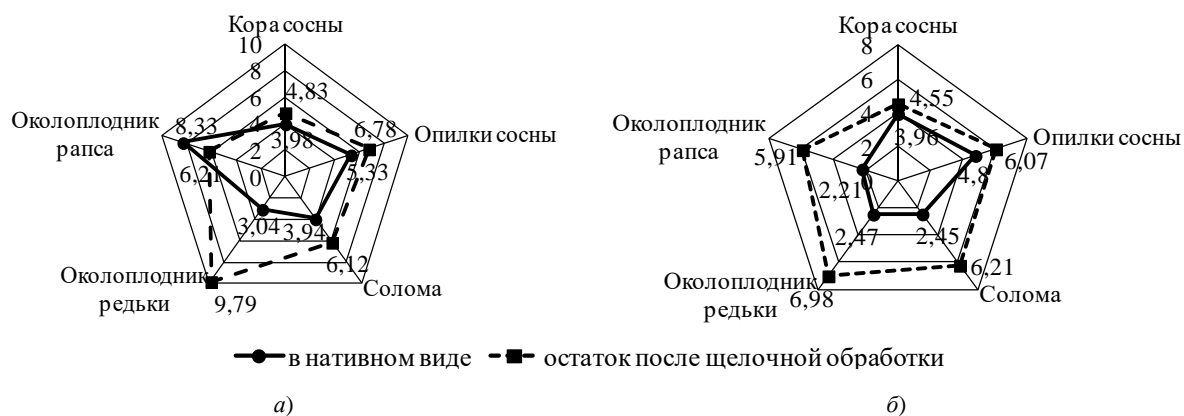


Рис. 2. Сорбционная способность по отношению к нефти (а) и ДТ (б) сорбентов

Способность к сорбции нефти у соломы злаковых культур в нативном виде, как видно из рисунка 2, в 1,6 раза выше, чем к ДТ, а у околоплодника рапса в 3,8 раза больше поглощается нефти, чем ДТ при близкой плотности сорбтива. Данный факт может быть обусловлен высоким содержанием липофильных веществ в отходах растениеводства. К примеру, по литературным данным [13], известно, что в стебле рапса содержится около 16 % от массы абсолютно сухого сырья липофильных (смолистых) веществ различной природы. Это ароматические, терпеновые углеводороды и их производные, жиры, воски, спирты, альдегиды и др. Общеизвестно, что при контакте твердых олеофильных частиц с большим количеством нефти вокруг них образуются мицеллы, взаимодействующие между собой с образованием своеобразной сетчатой структуры, что значительно увеличивает вязкость суспензии в целом, приводя при достижении больших концентраций сорбентов в нефти к образованию достаточно плотных конгломератов. Особое взаимодействие смолистых веществ околоплодника рапса с нефтью подтверждает факт снижения нефтеемкости более чем на 2 г/г после щелочной обработки образца, поскольку значительная часть липофильных веществ при такой обработке извлекается.

Замечено, что после экстрагирования щелочью сорбционная способность по отношению к дизельному топливу и нефти древесных отходов увеличилась на 15...27 %, а для соломы и околоплодника редики в 1,6...3,2 раза. Данный факт, вероятно, связан с тем, что реагентная обработка растительного сырья позволяет увеличить долю аморфных зон целлюлозы, что положительно сказывается на повышении удельной поверхности и адсорбционной способности материала.

Сорбционная способность образцов существенно зависит от степени измельчения исходного сырья. Например, изучена поглотительная способность по отношению к дизельному топливу фракций коры сосны в нативном виде различного гранулометрического состава: менее 0,14; 0,14...0,315; 0,315...0,63; 0,63...1 мм, результаты анализа представлены на рисунке 3. Установлено, что наилучшие показатели характерны для фракции 0,14...0,315 мм, что, возможно, связано с тем, что в процессе измельчения и

последующего фракционирования коры сосны достигли максимального увеличения площади поверхности и, как следствие, поглощательные способности.

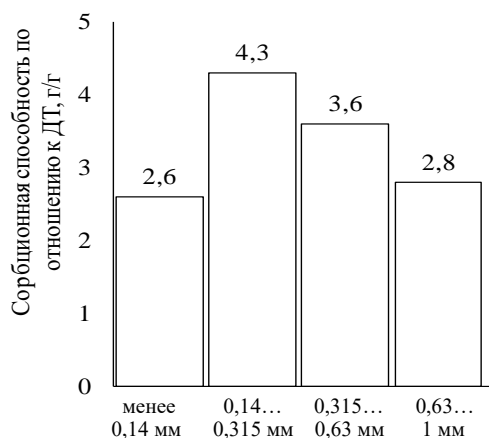


Рис. 3. Зависимость сорбционной способности коры сосны в нативном виде по отношению к ДТ от гранулометрического состава

К числу основных показателей эффективности сорбентов, кроме нефтеемкости, относят водопоглощение и плавучесть, которые при ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на водных поверхностях имеют особенно важное значение, так как потопление нефтепродуктов из-за большого экологического риска недопустимо. Основные сорбционные свойства изучаемых образцов в нативном виде фракций 0,25...1 мм, которые могут непосредственно использоваться при сборе нефти и нефтепродуктов или служат основой для получения нефтяных сорбентов, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристика основных сорбционных свойств образцов

Показатель для фракции 0,25...1 мм	Отходы обработки сосны <i>Pinus silvestris</i>		Солома злаковых культур	Околоплодник редьки <i>Raphanus</i>	Околоплодник рапса <i>Brassica napus</i>
	кора	опилки			
Нефтеёмкость, г/г	3,98	5,33	3,94	3,04	8,33
Водопоглощение г/г	3,32	6,87	5,21	7,06	4,09
Степень отжима, % масс.	25,1	22,4	19,1	36,7	22,4
Плавучесть (за 24 часа), %	75	менее 1	2	менее 1	10

Из таблицы 2 видно, что для всех изучаемых образцов растительного происхождения характерны высокие показатели водопоглощения, что связано с наличием большого количества сильнополярных групп, таких как ОН, СООН и др., создающих значительное свободное силовое поле. Для устранения этого явления можно осуществлять гидрофобизацию поверхности, к примеру, хорошие водоотталкивающие свойства составу придают полиметилсилоксановая жидкость, парафин и др.

Анализ плавучести показал, что высокой плавучестью обладает кора сосны (более 72 ч), ограниченной плавучестью (3...72 ч) – солома злаковых культур и околоплодники рапса и редьки, а неплавучие свойства проявили опилки сосны (до 3 ч). Высокая плавучесть коры сосны обусловлена наличием достаточного количества хвойного воска, обладающего гидрофобными свойствами. Следует отметить, что материалы с низкой плавучестью (опилки сосны и др.) при ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на водных поверхностях могут эффективно использоваться в изделиях с армирующей оболочкой – бонах, матах и др.

Сорбенты на основе изученных местных древесных отходов и отходов растениеводства могут рассеиваться при очистке различных загрязненных поверхностей от поллютанта вручную, механическими или пневматическими устройствами, далее собранный конгломерат из пропитанного углеводородами сорбента может подвергаться извлечению нефти (нефтепродукта) компрессионными методами (отжим на фильтрпрессах, в центрифугах). Насыщенные углеводородами (отработанные) сорбенты после механического отжима могут быть использованы в качестве топливных брикетов с повышенной теплотворной

способностью или в качестве смолистых добавок в асфальтовые смеси или кровельные материалы, что не приведет к повторному загрязнению природных объектов.

Следует отметить, что в комплексном критерии эффективности использования нефтяных сорбентов учитываются не только их сорбционные характеристики, но и затраты на их производство, транспортные издержки, сложность нанесения на загрязненные поверхности с учетом характерных особенностей рельефа загрязненных участков, особенности применения в различных климатических условиях, биосферная совместимость, технические решения утилизации нефтенасыщенных материалов и др.

Благодаря экологической чистоте, широкой сырьевой базе, гидрофобности и нефтеемкости при сравнительно низкой стоимости сорбенты на основе отходов лесной и сельскохозяйственной промышленности могут успешно конкурировать с промышленно производимыми аналогами (табл. 3) [14]. Производство сорбентов с использованием сырья некачественного применения позволит расширить ассортимент нефтепоглотителей, снизить нагрузку на окружающую среду и получить экономический эффект.

Таблица 3

Характеристика промышленно производимых природных органических нефтяных сорбентов

Наименование сорбента (страна-производитель)	Основа сорбента	Плотность, см ³ /г	Нефте-ёмкость, г/г	Водо-поглощение, г/г	Способ утилизации	Цена, (у.е./т)
Питсорб (Канада)	Торф	0,16	4	1,64	Сжигание, захоронение	7000
Турбоджет (Франция)	Торф	0,11	3,6	2,03	Сжигание	5800
Сибсорбент (Россия)	Торф, сапрпель	0,17	2...4	0,5	Сжигание, захоронение	2500
БТК-1 (Россия)	Торф	0,11	11	5,21	Сжигание	7000
Сорбойл (Россия)	Торф	0,2...0,3	8	–	Сжигание	2800
Лессорб (Россия)	Мох	0,091	9...11	3,6	Сжигание	1900
Эколан (Россия)	Продукт пиролиза древесины	0,25	8	0,05	Сжигание, захоронение	1600
Сорбенты растительного происхождения (Россия)	Лузга гречихи, риса	0,15	4,5	–	Сжигание	2000...10000
Экограннефторф (Беларусь)	Торф	0,13...0,16	3...5	1,26	Сжигание, захоронение	1000

Выводы. Перспективно и экономически целесообразно направление утилизации местных крупнотоннажных целлюлозо- и лигнинсодержащих древесных отходов и отходов растениеводства в качестве недорогого сорбента в технологических процессах очистки, концентрирования и удаления нефти и нефтепродуктов в силу следующих факторов:

- исследуемые отходы лесной и сельскохозяйственной промышленности имеют капиллярно-пористое строение;

- значения нефтеемкости исследуемых образцов не уступают показателям некоторых промышленных сорбентов на основе торфа («Питсорб», «Турбоджет», «Сибсорбент», «Экограннефторф» и др.);

- материалы на основе древесных отходов (кора и опилки сосны) могут использоваться в качестве универсальных сорбентов для поглощения нефтепродуктов различной плотности (керосина, дизельного топлива, масляных погонов и нефти), а сорбенты на основе отходов растениеводства (солома злаковых культур и околоплодники рапса и редьки) рекомендуется применять для сбора проливов нефти;

- анализ сорбционной способности показал, что исследуемые материалы пригодны для сбора проливов нефти и нефтепродуктов как в необработанном (нативном) виде, так и в виде остатка, подвергнутого обработке слабым раствором щелочи. Ряд ценных химических продуктов может быть получен при извлечении экстракцией слабым раствором гидроксида натрия из исследуемых отходов, например, экстрактивные вещества из коры сосны могут найти применение в производстве дубителей и красящих веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гридин, О.М. Семь раз отмерить. Рекламные иллюзии и реальные перспективы применения нефтяных сорбентов / О.М. Гридин, В.Ж. Арнс, А.О. Гридин // Нефтегазовая вертикаль. 2000. – № 9. – С. 28 – 32.
2. Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / Н.А. Самойлов [и др.]. – М.: Химия, 2001. – 189 с.

3. Чупрова, Н.А. Химический состав коры хвойных пород Сибири / Н.А. Чупрова, Н.Д. Барабаш, Э.Д. Левин // Изучение и использование древесной коры: тез. докл. I Всесоюз. конф., Красноярск, 1 – 3 дек. 1977 г. – Красноярск, 1977. – С. 8 – 10.
4. Хлёткин, Р.Н. О ликвидации разливов нефти при помощи растительных отходов / Р.Н. Хлёткин, Н.А. Самойлов // Нефтяное хозяйство. – 2000. – № 7. – С. 84 – 85.
5. Дивина, Е. Шелуха спасёт природу / Е. Дивина // Слово Нефтяника. – 2003. – № 1. – С. 2.
6. Кудайбергенов, К.К. Углеродные сорбенты для ликвидации аварийных разливов нефти / К.К. Кудайбергенов, Е.К. Онгарбаев, З.А. Мансуров // Физика и химия углеродных материалов. Наноинженерия: материалы VI Междунар. симпоз. – Алматы, 2010. – С. 119 – 122.
7. Изучение структуры и сорбционных свойств некоторых видов целлюлозы / Л.Г. Смирнова [и др.] // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65, № 6. – С. 11– 14.
8. Chanzy, H. Aspects of cellulose structure / H. Chanzy // In Cellulose Sources and Exploitation: industrial utilisation biotechnology and physico-chemical properties (J.F. Kennedy, G.O. Phillips and P.A. Williams, eds). – New York: Ellis Horwood Limited, 1990. – P. 3 – 12.
9. Особенности микроструктуры отходов сухой окорки сосны как сырья для получения нефтяных сорбентов / С.Ф. Якубовский и [др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. Прикладные науки. – 2011, № 11. – С. 154 – 157.
10. Оболенская, А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов / А.В. Оболенская и [др.]. – М.: «Экология», 1991. – 320 с.
11. Семенович, А.В. Сбор проливов нефтепродуктов модифицированной корой хвойных пород / А.В. Семенович, С.Р. Лоскутов, Г.В. Пермякова // Химия растительного сырья. – 2008. – № 2. – С. 113 – 117.
12. Каменщиков, Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 268 с.
13. Туева, И.А. Фитохимическое исследование отходов переработки крупяных и масличных культур и получение на их основе биологически активных комплексов: автореф. дис. ... канд. фарм. наук / И.А. Туева. – Томск, 2006. – 24 с.
14. Артемов, А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений / А.В. Артемов, А.В. Пинкин // Вода: химия и экология. – 2008. – № 1. – С. 19 – 25.

Поступила 20.06.2013

SORPTION CAPACITY OF NATURAL CELLULOSE AND LIGNIN-CONTAINING WASTE FOR OIL SPILL REMEDIATION

S. JAKUBOWSKI, Y. BULAUKA, L. POPKOVA, S. PISAREVA

The possibility of vegetal waste materials using as sorbents for water and land-based purification from crude oil and oil products was investigated. The comparative analysis of the most common natural organic sorbents with the waste processing of woody and non-wood materials is given. Using kerosene, diesel, vacuum distillate and oil an evaluation was made of the effectiveness of the sorbent materials for a range of hydrocarbon products that are likely to be involved in oil spills. It was found that the sorption capacity of the vegetal waste materials depended upon the density of hydrocarbon materials, the degree of crushing vegetal waste and the cellulose content in the sorbent. Thus the use of vegetal waste materials for cleaning up oil spills is feasible due to its many desirable properties such as high hydrocarbon sorption, hydrophobicity, lowest cost and the possibility of rational recyclability.