

УДК 66. 047.75.4/5

ТЕХНОЛОГИЯ СУШКИ ПРИРОДНОГО НЕФТЕСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ВОЛОСКОВ ГИНОФОРА ЛЕТУЧЕК РОГОЗА

¹ С.К. ПРОТАСОВ, ² О.Г. ГОРОВЫХ, ¹ А.А. БОРОВИК, ¹ К.Ф. САЕВИЧ

¹(Белорусский государственный экономический университет)

²(Минский городской технопарк, ООО «Белспецкомплект»)

Одно из новых направлений использования волосков гинофора летучек рогоза это применение его как сорбента нефти и нефтепродуктов при проведении работ по ликвидации аварийных разливов нефти на водной поверхности. Поставлена цель определить условия сушки пуха рогоза, позволяющие достичь влажности нефтесорбента, достаточной для его длительного хранения и устойчивости к микроорганизмам без снижения плавучести и сорбционной емкости, в том числе связанной с разрушительной деятельностью микроорганизмов. Приведены полученные авторами данные по нефтесорбенту на основе волосков гинофора летучек початков рогоза (пух рогоза), такие как сорбционная емкость, плавучесть, число циклов регенерации. Впервые определены исходная влажность пуха рогоза (более 58%) и его равновесное влагосодержание ($0,11 \text{ кг}_{\text{воды}}/\text{кг}_{\text{сух.м.}}$) при температуре воздуха $19,5^\circ\text{C}$ и относительной влажности 49%. Построены кривые сушки и кривые скорости сушки початков рогоза при температуре сушильного агента 60°C . На основе полученных зависимостей показано, что на прогрев початков рогоза необходимо затратить 60 минут, при этом скорость сушки доходит до величины $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Установлено, что для полного высушивания пуха в початках до равновесной влажности потребуется примерно 8 часов. Это говорит о том, что конвективная сушка пуха рогоза в початках практически и экономически нецелесообразна.

Ключевые слова: рогоз, волоски гинофора летучек рогоза (пух рогоза), адсорбент, кинетика сушки, равновесная влажность, исходная влажность.

Введение. Рогоз является распространенным высшим водным растением, произрастающим почти по всему земному шару. Растут рогозы как правило, по топким берегам рек, озер, прудов, стариц, каналов, водохранилищ, на болотах, в сырых заболоченных местах, но преимущественно в мелких стоячих или медленно, реже быстротекучих, пресных, иногда слабосоленоватых, мягких водах. В тех случаях, когда рогоз выходит в открытую воду, он образует густые чистые заросли. В Республике Беларусь рогоз также широко распространен [1]. Отдельные части этого растения обладают многочисленными уникальными свойствами. Например, соцветия рогоза употребляют для очищения ран от гноя и для их быстрого заживления [2]. Одно из новых направлений использования волосков гинофора летучек рогоза – применение его как сорбента нефти и нефтепродуктов при проведении работ по ликвидации аварийных разливов нефти на водной поверхности [3]. К нефтяным сорбентам, используемым для ликвидации аварийных разливов нефти, предъявляется широкий спектр различных требований. Определяющими среди них являются сорбционная емкость, плавучесть, возможность регенерации, доступная экосовместимая утилизация и длительное хранение. По этим показателям волоски гинофора летучек рогоза (далее – пух рогоза) превосходят другие природные сорбенты на основе целлюлозосодержащих материалов, таких как торф, мох, солома, шелуха риса, гречихи, древесные опилки и т.д.

Сорбционная емкость пуха рогоза составляет от 17 до 45 г сорбата/г сорбента при проведении испытаний по п. 9.3.2. ГОСТ 33627–2015 (статические условия), у других природных сорбентов данный показатель в основном находится в интервале 4,5 – 7 г сорбата/г сорбента. Плавучесть пуха рогоза в нативном виде превышает 100 дней, в насыщенном нефтью состоянии – более 120 дней. Сорбент на основе волосков пуха рогоза подвергается регенерации методом отжима, причем количество циклов отжима составляет более 50 раз [4]. Отжатый после проведения ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов пух рогоза можно утилизировать биологическим методом.

Одним из основных критериев оценки эффективности нефтесорбента, используемого при ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов, является отношение нефтеемкости к стоимости. При этом под стоимостью понимают общую сумму затрат на закупку, транспортировку, хранение и применение сорбента (таблица 1).

Таблица 1. – Сравнение нефтесорбентов по показателю эффективности

Наименование нефтесорбента	Стоимость, бел. руб./кг	Нефтеемкость, г сорбата/г сорбента	Повторное использование, раз	Показатель эффективности сорбента, кг сорбата/бел. руб.
Сорбент на основе пуха рогоза	3,42	20	Более 50	5,85
Ньюсорб (на основе природных материалов – мох сфагнум)	4,47	4,6–9	1	1,03–2,01
Вспененный графит (пенографит)	607	45–55	1	0,07–0,09
Сорбент НП «СОНЕТ-1» (на основе природного материала – торфа)	2	2–4	1	1–2

Приведенные в таблице 1 значения эффективности показывают, что сорбент на основе пуха рогоза превосходит другие сорбенты от 2,9 до 83 раз.

Выпускаемые промышленностью природные нефтяные сорбенты обычно могут храниться в течение длительного периода. Например, производители сорбента «Ньюсорб» (основа – сфагновый торф) [5] и «Сорбойл» (торфяная основа) заявляют о возможности их хранения в течение неограниченного времени [6]. Для обеспечения длительного хранения нефтесорбента на основе пуха рогоза необходимо снизить его влажность до величины, при которой развитие на нем микроорганизмов, плесени, грибов и других нежелательных живых объектов становится невозможным или крайне медленным. При сборе початков рогоза его пух имеет высокую влажность. Хранение невысушенного пуха рогоза приводит к появлению моли и черной плесени. Для возможности длительного хранения сорбента на основе пуха рогоза необходимо удалить излишки влаги сушкой. Удаление влаги всего до 20% снижает скорость биохимических реакций и активность ферментов, а при влагосодержании 10–14% деятельность ферментов полностью прекращается, то есть останавливаются внутриклеточные процессы, ведущие к разложению действующих веществ. Кроме того, уменьшение в растительной массе влаги приводит к задержке и прекращению развития в ней различных плесневых грибов и микроорганизмов, которые также снижают качество сырья. Для большинства видов растительного сырья допустимый предел влажности обычно составляет 12–15%. Минимум влажности, при котором возможно развитие бактерий, 25–30%. Менее требовательны к влаге плесневые грибы. Они развиваются на субстратах и при 10–15% влажности (особенно пеницилловые и аспергилловые плесени).

Так как пух рогоза ранее в качестве нефтесорбента не применялся, технологии его сушки в литературе отсутствуют. Причем известно, что с увеличением температуры сушки снижается плавучесть сорбента, хотя и несколько увеличивается его сорбционная емкость. Снижение плавучести при температурном воздействии связано с частичным разрушением защитного воскового гидрофобного слоя, находящегося на поверхности отдельных волосков гинофора. Кроме того, сушку необходимо провести до состояния, когда отдельные волоски гинофора не ломаются и не перетираются в порошок, так как это приводит к снижению сорбционной емкости, т.е. волоски должны оставаться достаточно упругими.

Цель исследования – анализ методов и условий сушки, позволяющих достичь влажности нефтесорбента на основе пуха рогоза не более 15%, что позволит обеспечить его длительное хранение без снижения плавучести и сорбционной емкости, в том числе связанной с разрушительной деятельностью микроорганизмов.

Основная часть. В качестве объекта исследования использовали початки рогоза широколистного (*Typha latifolia*), собранного на берегах прудов в районе города Минска в начале ноября 2020 г. при различных погодных условиях. Средняя высота початков составляла 13,5 см.

Выбор конкретного метода, времени и температуры сушки растительного материала основывается на требованиях к качеству конечного продукта [7], в данном случае это обеспечение минимизации изменений в химическом составе гидрофобного слоя, имеющегося на поверхности отдельного волоска гинофора и достижение требуемой влажности (15%) за технологически и экономически приемлемые интервалы времени.

Методики, аппаратура, объекты исследования. К основным параметрам сушки, относятся: а) температура $t_{\text{в}}$ и относительная влажность $\varphi_{\text{в}}$ сушильного агента на входе в сушильную камеру и выходе из нее; б) длительность сушки, τ ; в) исходная влажность материала, подвергаемого сушке, $W_{\text{исх}}$. Эти параметры и были определены в данной работе.

1. Определение исходной влажности ($W_{\text{исх}}$) проводили в соответствии с ГОСТ 24027.2–80. Пробу пуха рогоза, предназначенную для определения исходной влажности, перемешивали и брали три навески по 3–5 г, взвешенные с погрешностью $\pm 0,01$ г. Каждую навеску пуха рогоза помещали в бокс с крышкой и ставили в сушильный шкаф, нагретый до 100–105 °С. Высушивание проводили в боксах со снятыми крышками. При взвешивании боксы закрывали. Первое взвешивание охлажденных в эксикаторе анализируемых образцов проводили через 1 час, затем через каждые 30 минут. Высушивание растительного материала проводили до постоянной массы, которая считалась достигнутой, если разница между двумя последовательными взвешиваниями не превышала $\pm 0,01$ г.

Расчет исходной влажности ($W_{\text{исх}}$) проводили по формуле (1)

$$W_{\text{исх}} = \frac{m_{\text{нач}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{нач}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $m_{\text{нач}}$ – масса пробы пуха рогоза до сушки, г;

$m_{\text{сух}}$ – масса пробы пуха рогоза после высушивания до постоянной массы, г.

Исходная влажность пуха колеблется в зависимости от погодных условий.

2. Поскольку масса сухого вещества в процессе сушки не меняется (или меняется незначительно), то использование влагосодержания в качестве расчетного параметра позволяет значительно упростить и ускорить вычислительный процесс. Определение влагосодержания (W) проводили по формуле (2). Влагосодержание представляет собой отношение массы влаги в материале к массе сухого вещества и рассчитывается по общеизвестной формуле [8].

$$W = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{сух}}} = \frac{m_{\text{нач}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{нач}}} \cdot 100\% , \quad (2)$$

где $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – масса воды в исследуемой порции пуха рогоза, г;

$m_{\text{нач}}$ – начальная масса влажного материала, г;

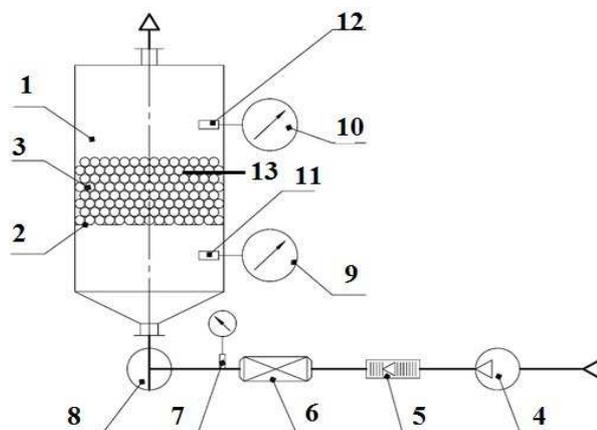
$m_{\text{сух}}$ – масса сухого вещества в материале, г.

3. Если над высушенным материалом находится влажный воздух, то со временем установится равновесие и обмен влагой между воздухом и материалом прекратится. Влаго содержание материала в этом состоянии называется равновесным влаго содержанием. Равновесное влаго содержание является функцией парциального давления водяного пара и температуры в окружающей среде. В литературных источниках отсутствуют данные о равновесном влаго содержании пуха рогоза, поэтому были проведены опыты по определению равновесного влаго содержания пуха рогоза при возможных условиях его хранения. Определение равновесного влаго содержания ($W_{\text{рав}}$) пуха рогоза проводили следующим образом. Брали навески пуха рогоза массой $44,00 \pm 0,01$ г и высушивали их в сушильном шкафу до сухого состояния (остаточная влажность не более 5%). Затем выдерживали эти высушенные навески при температуре воздуха $19,5$ °С и относительной влажности 49% в течение месяца и ежедневно фиксировали их массу. Равновесное влаго содержание пуха рогоза при этих условиях вычисляли по уравнению (3)

$$W_{\text{рав}} = \frac{m_{\text{рав}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{нач}}} , \quad (3)$$

где $m_{\text{рав}}$ – конечная масса пробы пуха рогоза после выдержки в помещении в течении 1 месяца, г.

4. Надежные результаты по кинетике сушки могут быть получены только экспериментальным путем. Механизм перемещения влаги внутри материала очень сложный, поэтому чаще всего для решения технических проблем используют внешние параметры процесса сушки, которые легко можно контролировать. В этом случае полученные результаты имеют более высокую надежность при расчете процессов сушки и сушильных аппаратов. К внешним параметрам сушки относятся температура, скорость движения и влаго содержание сушильного агента. Кинетику конвективной сушки початков рогоза определяли по методу, который многократно апробирован при исследовании кинетики сушки, тепло-, массообмена и определения продолжительности сушки силикагеля и зерна пшеницы [9]. Сущность используемого метода заключается в фиксировании температуры и относительной влажности сушильного агента на входе и выходе из слоя материала, подвергающегося сушке, через определенные интервалы времени. С помощью этих параметров проводится расчет влаго содержания материала и скорости сушки в различные периоды процесса сушки. Исследования проводились в конвективной сушилке, схема которой представлена на рисунке 1. Конвективная сушилка работает следующим образом. Атмосферный воздух подается воздуходувкой 4 через ротаметр 5 в калорифер 6, а затем через трёхходовой кран 8 – в корпус сушилки 1. Температура воздуха на входе в сушилку контролируется термометром 7. После прогрева установки до заданной температуры воздух с помощью трёхходового крана 8 направляется в атмосферу, в корпус сушилки на опорную решетку 2 размещаются початки рогоза. Затем с помощью крана 8 нагретый воздух подается в сушилку, и начинается сушка. В процессе сушки через определенные промежутки времени фиксировалась температура и относительная влажность воздуха на входе и выходе из слоя початков с помощью и термогигрометров 9 – 10, подключенных к датчикам 11 – 12. Температура початков контролировалась с помощью термометра 13.



1 – корпус сушилки, 2 – опорная решетка, 3 – початки рогоза, 4 – воздуходувка, 5 – ротаметр, 6 – калорифер, 7 – термометр, 8 – кран шаровой, 9, 10 – термогигрометры, 11, 12 – датчики термогигрометров, 13 – термометр.

Рисунок 1. – Схема экспериментальной установки конвективной сушилки

Исследования кинетики сушки проводили при постоянной скорости потока воздуха ($v_{\text{воз}} = 0,42$ м/с), рассчитанной на полное сечение сушилки диаметром 0,072 м. Начальные параметры сушильного агента – воздуха: температура $t_{\text{в}} = 60$ °С, относительная влажность $\phi_{\text{в}} = 12\%$. Початки рогоза в сушилке располагали вертикально.

Результаты и их обсуждение. Результаты определения исходной влажности и влагосодержания свежесобранных початков приведены в таблице 2.

Таблица 2. – Влажность и влагосодержание початков рогоза

№ партии	Влагосодержание исходное, W		Влажность исходная, $W_{\text{исх}}$, %
	%	кг _{воды} /кг _{с.м}	
1	141,6	1,42	58,9
2	159,0	1,59	61,3

Приведенные в таблице 2 данные показывают, что, в свежесобранных початках рогоза содержание влаги составляет более 58%, что является достаточным для интенсивного развития всех видов микроорганизмов.

Взятые на исследования равновесной влажности навески пуха рогоза массой $44,00 \pm 0,01$ г были высушены до массы $m_{\text{сух}} = 28,4 \pm 0,01$ г. К концу периода исследования установилась постоянная масса навесок, равная $31,52 \pm 0,01$ г. Равновесное влагосодержание пуха при этих условиях, определенное с помощью формулы (3) составило

$$W_{\text{рав}} = (31,52 - 28,4) / 28,4 = 0,11 \text{ кг}_{\text{воды}}/\text{кг}_{\text{сух.м}}$$

Этой равновесной влажности (0,11 кг_{воды}/кг_{сух.м}) и необходимо достичь в процессе сушки для обеспечения длительной сохранности сорбента на основе пуха рогоза.

Результаты исследований кинетики сушки початков рогоза показаны в виде графических зависимостей (рисунки 2 и 3). На рисунке 2 представлена кривая сушки початков рогоза в виде зависимости влагосодержания початков рогоза от времени сушки.

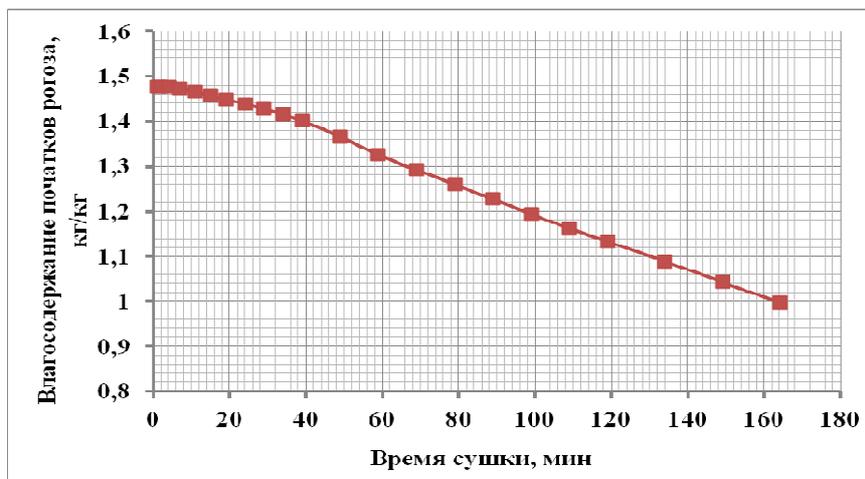


Рисунок 2. – Кривая сушки початков рогоза



Рисунок 3. – Кривая скорости сушки початков рогоза

Анализ представленных на рисунке 2 данных показывает, что при конвективной сушке пуха рогоза в початках в течение 164 минут влагосодержание пуха снизилось от 1,48 до 1,0 кг_{воды}/кг_{сух.м}. Ориентировочные расчеты говорят о том, что приблизиться к состоянию равновесия ($W_{\text{рав}} = 0,11$ кг_{воды}/кг_{сух.м}) между пухом в початках и окружающим воздухом возможно в том случае, если проводить сушку в течение 7,68 часов, что практически и экономически нецелесообразно.

Интенсивность сушки твердых тел характеризуется скоростью сушки, которая определяется отношением массы испаряемой влаги к массе сухого вещества за единицу времени. Скорость сушки зависит от таких параметров, как внутренняя структура материала, теплофизические свойства материала, размеры, форма и состояние контактирующей с сушильным агентом поверхности, от параметров сушильного агента – температуры, относительной влажности, скорости движения относительно материала.

Используя кривую сушки, можно построить кривую скорости сушки, т.е. зависимость скорости сушки от влагосодержания материала. Кривую скорости сушки получают путем графического дифференцирования кривой сушки. Для этого в каждой точке кривой сушки проводят касательную линию, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен скорости сушки. В процессе сушки выделяют три периода: прогрев материала от начальной температуры до температуры мокрого термометра t_m , период постоянной скорости сушки и период падающей скорости. Прогрев материала (первый период) осуществляется, как правило, довольно быстро. В периоде постоянной скорости сушки вся теплота, подводимая к материалу, затрачивается на испарение влаги, скорость сушки на этом этапе максимальна и зависит от внешних условий. В периоде падающей скорости интенсивность удаления влаги зависит от сопротивления ее движению внутри материала [10]. Однако, при анализе кривой сушки (см. рисунок 2) можно выделить период прогрева початков рогоза от влагосодержания 1,48 до 1,13 кг_{воды}/кг_{сух.м} и начала периода постоянной скорости процесса от влагосодержания 1,13 до 1,0 кг_{воды}/кг_{сух.м}. Окончание периода постоянной скорости и период падающей скорости в ходе эксперимента не достигнуты.

Совместный анализ рисунков 2 и 3 показывает, что на прогрев початков рогоза необходимо затратить 60 минут. При этом скорость сушки возрастает до $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Затем скорость сушки снижается, и через 130 минут принимает практически постоянное значение до завершения исследования. Длительное время прогрева и сушки можно обосновать большим термическим и диффузионным сопротивлениями, которые связаны с высокой плотностью пуха в каждом початке и относительно большим диаметром початка (порядка 0,025 м).

Заключение. Таким образом, определена исходная влажность пуха початков рогоза, которая составляет более 58%, что говорит о необходимости осуществлять сушку пуха для предотвращения развития микроорганизмов. Впервые установлено равновесное влагосодержание пуха початков рогоза при температуре воздуха 19,5 °С и относительной влажности 49%, которое составляет $W_{\text{рав}} = 0,11$ кг_{воды}/кг_{сух.м}. Анализ впервые полученных при конвекционной сушке кривых сушки и скорости сушки пуха в початках рогоза показал, что на прогрев початков рогоза необходимо затратить 60 минут. Скорость сушки во втором периоде возрастает до $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, при дальнейшей сушке материала скорость сушки снижается, и через 130 минут принимает практически постоянное значение. Для полного высушивания пуха в початках при конвективной сушке початков потребуется примерно 8 часов. Это говорит о том, что конвективная сушка пуха рогоза в початках практически и экономически нецелесообразна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гигевич, Г.С. Высшие водные растения Беларуси: эколого-биологическая характеристика, использование и охрана / Г.С. Гигевич, Б.П. Власов, Г.В. Вынаев. – Минск : Белорус. гос. ун-т, 2001. – 230 с.
2. Two new cerebrosides from the pollen of *Typha angustifolia* / W.W. Tao [et al.] // *Fitoterapia*. – 2010. – Vol. 81(3). – P. 196–199.
3. Горовых, О.Г. Волоски околоцветника початков рогоза как природный сорбент нефти и нефтепродуктов / О.Г. Горовых, Б.А. Альжанов // *Наука и Мир*. – 2019. – № 4(68). – С. 51–57.
4. Оценка стоимости нефтяного сорбента из волосков околоцветника рогоза / Горовых, О.Г. [и др.] // *Наука и инновации*. – 2020. – № 5(207). – С. 78–83.
5. ЛАРН 32. Сорбент «Ньюсорб». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.larn77.ru/catalog/detail6.htm>. – Дата доступа: 18.12.20.
6. Сорбент торфяной для удаления нефтепродуктов «Сорбойл» : ТУ 0392-021-00-493929-2005.
7. Обоснование параметров сушки растительного сырья по критериям качества конечного продукта / И.Я. Федоренко [и др.] // *Вестн. Алтай. гос. аграр. ун-та*. – 2020. – № 10(192). – С. 105–111.
8. Процессы и аппараты химической технологии / И.В. Войтов [и др.] // *Массообменные процессы : сб. примеров и задач*. – Минск : БГТУ, 2017. – 509 с.
9. Протасов, С.К. Исследование кинетики сушки слоя капиллярно-пористого дисперсного материала / С.К. Протасов, Н.П. Матвейко, А.А. Боровик // *Химическая промышленность*. – 2019. – № 2. – С. 87–94.
10. Протасов, С.К. Применение обобщенной кривой для определения продолжительности сушки слоя дисперсных материалов / С.К. Протасов, Н.П. Матвейко, А.А. Боровик // *Химическая промышленность*. – 2020. – № 1. – С. 43–48.

11. Протасов, С.К. Исследование тепло- и массообмена в конвективной сушилке / С.К. Протасов, А.А. Боровик, Н.П. Матвейко // Химическая промышленность. – 2017. – № 2. – С. 85–88.

Поступила 17.05.2021

TECHNOLOGY OF DRYING OF NATURAL OIL SORBENT BASED ON THE FUZZ GYNOPHORE OF CATTAIL COBS

S. PROTASOV, O. GOROVYKH, A. BOROVIK, K. SAEVICH

One of the new directions in the use of gynophore hairs of cattail fly is its use as a sorbent for oil and petroleum products when carrying out work to eliminate emergency oil spills on the water surface. The goal is to determine the conditions for drying cattail down, allowing to achieve the moisture content of the oil sorbent providing its long-term storage and resistance to microorganisms, without reducing the buoyancy and sorption capacity, including those associated with the destructive activity of microorganisms. For the first time, such indicators of cattail fluff are the initial moisture content (over 58%) and equilibrium moisture content ($0.11 \text{ kg}_{\text{water}} / \text{kg}_{\text{dry-m.}}$) at an air temperature of $19,5 \text{ }^\circ\text{C}$ and a relative humidity of 49 %. Curves of drying and curves of speed of drying of cattail cobs at the temperature of the drying agent of $60 \text{ }^\circ\text{C}$ were constructed. On the basis of the obtained dependences, it was shown that it is necessary to spend 60 minutes on warming up the fuzz of cattail cobs, while the drying rate reaches $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. It has been established that it takes about 8 hours to completely dry the cobs fuzz to equilibrium moisture content, which indicates that convective drying of the cobs fuzz is practically economically inexpedient.

Keywords: cattail, the fuzz gynophore of cattail cobs (cattail fluff), adsorbent, drying kinetics, equilibrium humidity, initial humidity.