

СОРБЕНТЫ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ЛЕСНОЙ И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Якубовский С.Ф. к.х.н., доц., Булавка Ю.А., к.т.н., доц., Майорова Е.И.

Полоцкий государственный университет

В последние годы активно ведутся разработки по получения 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 [1-2].

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 [3-4].

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

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 подвергалась механической обработке (измельчение проводилось до гранулометрического состава до 1,0 мм) и сухому фракционированию на лабораторных ситах. Часть образцов в течение 1 часа обработали 1,5% раствором гидроксида натрия в соответствии с общепринятой в химии древесины методикой.

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°C соответственно. Для изучения нефтеемкости выбрана легкая нефть плотностью 848 г/см³ при 20°C.

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.

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 удерживающих его в объеме за счет адгезии, кроме того установили ряд закономерностей:

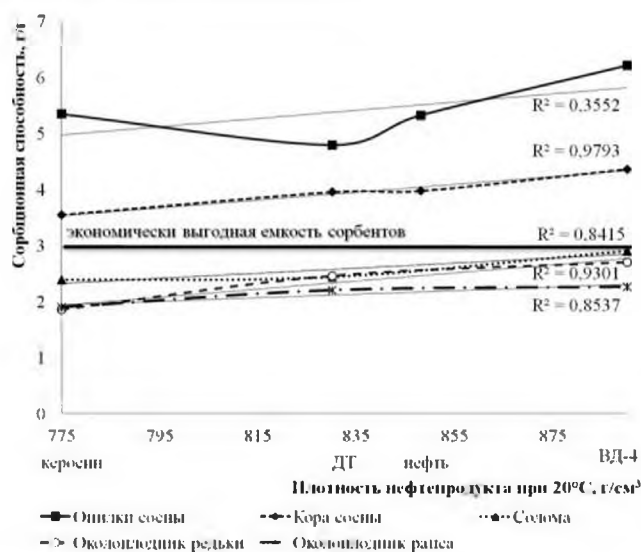


Рисунок – 1. Сорбционная способность по отношению к нефти и нефтепродуктам сорбентов в нативном виде

- для большинства образцов установлена линейная зависимость – увеличение плотности нефтепродукта приводит к возрастанию сорбционной способности;
- 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.

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.

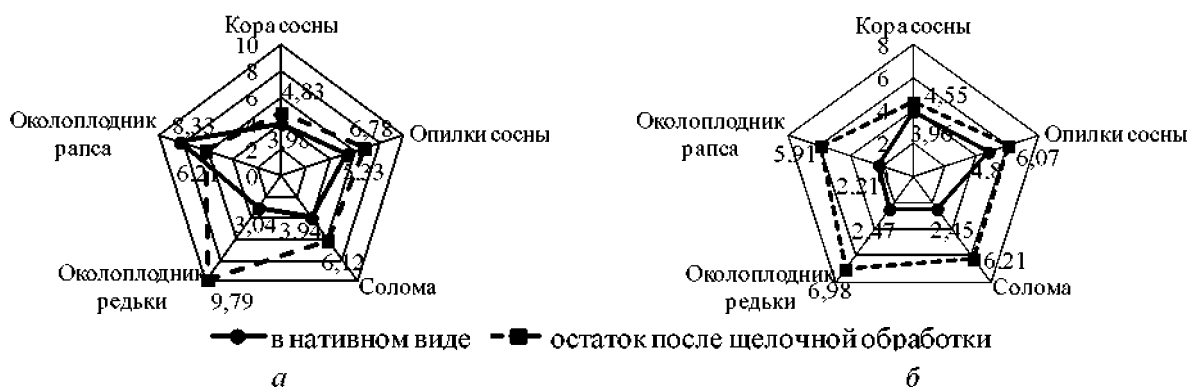


Рисунок – 2. Сорбционная способность по отношению к нефти (а) и ДТ (б)

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 редьки 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.

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 т.к. 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 ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов или служат основой для получения нефтяных сорбентов, приведены в табл. 1.

Таблица 1 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			
Нефтеемкость, 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 1 видно, что для всех изучаемых образцов растительного происхождения характерны высокие показатели водопоглощения, что связано с наличием большого количества сильнополярных групп, таких как OH, COOH, и др., создающих значительное свободное силовое поле. Для устранения этого явления можно осуществлять гидрофобизацию поверхности, к примеру, хорошие водоотталкивающие состава придают полиметилсилоксановая жидкость, парафин и др.

Анализ плавучести показал, что высокой плавучестью обладает кора сосны (более 72 ч),

ограниченной плавучести (3-72 ч) солома злаковых культур и околоплодни рапса и редьки, а не плавучие свойства проявили опилки сосны (до 3 ч). Высокая плавучесть коры сосны обусловлена наличием достоянного 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 использованы в качестве смолистых добавок в асфальтовые смеси, или кровельные материалы, что не приведет к повторному загрязнению природных объектов [5-8].

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. Производство сорбентов с использованием сырья неквалифицированного применения позволит расширить ассортимент нефтепоглопителей, снизить нагрузку на окружающую среду и получить экономический эффект.

Таким образом, перспективно и экономически целесообразно направление утилизации местных крупнотоннажных целлюлозо- и лигнинсодержащих древесных отходов и отходов растениеводства в качестве недорогого сорбента в процессах ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов с различных поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гридин, О.М., Семь раз отмерить. Рекламные иллюзии и реальные перспективы применения нефтяных сорбентов/ Гридин О.М., Аренс В.Ж., Гридин А.О. // Нефтегазовая вертикаль. 2000.- № 9. - С.28 – 32.
2. Самойлов, Н.А. Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / Н.А. Самойлов и др. М.: Химия, 2001. - 189 с.
3. Кудайбергенов, К.К. Углеродные сорбенты для ликвидации аварийных розливов нефти /Кудайбергенов К.К., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А. // Материалы VI Международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов Наноинженерия». - Алматы, 2010. - С. 119-122.
4. Якубовский, С.Ф. Особенности микроструктуры отходов сухой окорки сосны как сырья для получения нефтяных сорбентов/ С.Ф. Якубовский, Н.В. Ощепкова, Ю.А. Булавка, С.С. Писарева, Л.А. Попкова// Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В, Промышленность. Прикладные науки.- 2011 . – № 11. - С. 154-157.
5. Сорбционные свойства природных целлюлозо- и лигнинсодержащих отходов для сбора проливов нефтепродуктов/ С.Ф. Якубовский, Ю.А. Булавка, Л.А. Попкова, С.С. Писарева // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В, Промышленность. Прикладные науки.- 2013 . – № 11. С.110-115
6. Ликвидация разливов нефти и нефтепродуктов с использованием сорбента на основе целлюлозосодержащего растительного сырья / Якубовский С.Ф., Булавка Ю.А. Майорова Е.И.// Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций: сборник статей по материалам IV Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. уч. 15-16 дек. 2015 г.: в 2-х ч. Ч. 1 / ФГБОУ ВО Воронежский институт ГПС МЧС России. – Воронеж, 2015. - С. 467-471.
7. Нефтяные сорбенты на основе местного сырья / Ю.А. Булавка, С.Ф. Якубовский, Е.И. Майорова //Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения: сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. – В 2 т. – Т. 1. – Уфа: Издательство УГНТУ, 2015. –С.309-311.
8. Сорбенты для аварийного разлива нефтепродуктов на основе целлюлозосодержащего растительного сырья/ Майорова Е.И., Якубовский С.Ф., Булавка Ю.А.// Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы : сб. материалов X международной научно-практической конференции молодых ученых: курсантов (студентов), слушателей магистратуры и адъюнктов (аспирантов) : В 2-х ч. Ч. 2. – Минск : КИИ, 2016. – С.16-17.