УДК 547.595 + 676.164

ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ ОТХОДОВ СУХОЙ ОКОРКИ СОСНЫ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ СОРБЕНТОВ

канд. хим. наук, доц. С.Ф. ЯКУБОВСКИЙ, канд. техн. наук, доц. Н.В. ОЩЕПКОВА, Ю.А. БУЛАВКА, С.С. ПИСАРЕВА, Л.А. ПОПКОВА

Исследована микроструктура измельченной коры сосны Pinus silvestrus и ее твердого остатка, полученного обработкой раствором щелочи, с помощью оптических микроскопов при увеличении до 500 крат. Установлен критический размер частиц коры сосны, при достижении которого процессы смачивания и сорбции нефтепродуктов практически не происходят. Показана динамика сорбционной способности измельченной сосновой коры по отношению к моторным маслам: нефтяному и полусинтетическому. Выполнен количественный анализ морфологических особенностей частиц коры различной дисперсности. Анализ микроструктуры отходов сухой окорки сосны свидетельствует, что исследованный материал имеет капиллярно-пористое строение, состоит из каркаса и системы пустот, сообщающихся пор-каналов и не сообщающихся пор-ячеек размером от 30 до 150 мкм. При обработке коры раствором щелочи происходит раскрытие дополнительных пор, что будет способствовать увеличению сорбционной способности материала. Особенности микроструктуры указывают на перспективность использования местных крупнотоннажных отходов в качестве недорогого, объемно-пористого абсорбента для сбора проливов нефтепродуктов.

Введение. Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами является наиболее масштабным и опасным воздействием человека на окружающую среду. Нефтяное загрязнение отличается от других антропогенных воздействий тем, что оно дает не постоянную, а «залповую» нагрузку на среду, вызывая ее быструю ответную реакцию. При оценке последствий такого загрязнения не всегда можно предсказать возможность возврата экосистемы к ее устойчивому состоянию. Промышленность, транспорт, оборонительный комплекс, практически все звенья экономической инфраструктуры сталкиваются с проблемой загрязнения окружающей среды нефтепродуктами в процессе производства и в аварийных ситуациях. Среди методов, применяющихся для ликвидации загрязнений и восстановления экосистемы, сорбционная очистка – один из наиболее эффективных способов. Преимуществом сорбционного метода являются управляемость процессом, отсутствие вторичных загрязнений, а также возможность удаления загрязнений чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации независимо от их химической устойчивости [1].

Материалы, применяемые для сбора нефти и нефтепродуктов с различных поверхностей, принято называть нефтяными сорбентами, а также нефтесобирателями и нефтепоглотителями [2].

Классификация нефтяных сорбентов по исходному сырью представлена в таблице 1 [1].

Таблица 1

Классификация нефтяных сорбентов по исходному сырью

Неорганические сорбенты		**Органические сорбенты**			
Естественные минералы	Искусственные минералы	Каустобиолиты	Природное сырье растительного и животного происхождения и отходы их переработки	Органо-минеральные	Синтетические
Дисперсные кремнеземы Цеолиты Слоистые силикаты	Перлит Керамзит Силикагель	Уголь Графит Торф	Шелуха зерновых Мох Листва Опилки	Сланцы Сапропель Нефтешламы	Полипропилен Полиуретан Тефлон

В последние годы активно ведутся разработки по получению недорогих нефтяных сорбентов для сбора проливов углеводородов на основе отходов древесины как продуктов переработки самой древесины – отходы переработки древесной зелени, опилки, стружка и продукты обработки изделий из древесины, например, шлиф-пыль фанерного производства; сорбентов на основе отходов целлюлозного производства – лигнина, сульфатной целлюлозы, волокна аэрофонтанной сушки и др. [1; 2].

Республика Беларусь имеет значительные запасы древесины, общая площадь лесного фонда составляет 9,248 млн. га, а лесистость территории нашей страны является одной из самых высоких в Восточной Европе, около 38 %. Лесные насаждения представлены в основном сосной (57 %), березой (18 %), елью (11 %), ольхой (9 %), дубом (3 %), осиной (2 %). Другие породы (ясень, клен, липа, граб и т. д.) произрастают в значительно меньшем количестве [3]. Отходы древесной биомассы при заготовке и переработке древесины являются крупнотоннажным видом отходов, значительную часть которых составляет древесная кора, образуемая при окорке дерева. Анатомические элементы древесной коры выполняют

проводящую, механическую и запасающую функции, которые в растущем дереве защищают древесину и камбий от колебаний температуры, испарения воды, механических и иных повреждений; лубяной слой проводит вниз по стволу органические питательные вещества, образованные в листьях кроны. В таблице 2 приведен относительный объем коры в стволе различных пород древесины [4].

Таблица 2

Относительный объем коры в стволе, %

Порода	**Объем коры**	**Порода**	**Объем коры**
Лиственница	22 ...25	Дуб	14...21
Сосна	10...16	Бук	7...11
Ель	6...13	Береза	13...15
Кедр	6...10	Осина	11...20
Пихта	11...19	Липа	12...16

Ежегодные объемы накопления отходов древесной коры на предприятиях лесопромышленного комплекса составляют от 10 до 15 % всех ресурсов перерабатываемой древесины. Проблема утилизации данного вида отходов по-прежнему не решена. Хранение древесной коры в отвалах наносит вред окружающей среде в результате вымывания токсичных экстрактивных веществ, ее анаэробного разложения и возможного самовозгорания [5].

Цель исследования – изучение микроструктуры коры сосны, преобладающей в отходах от заготовки и переработки древесины, для выявления перспективы ее рациональной утилизации в качестве сорбента для сбора проливов нефтепродуктов.

Объектами исследования служили высушенная и измельченная кора сосны Pinus silvestrus и ее твердый остаток, полученный обработкой раствором щелочи.

Методы исследований. Проведен микроанализ структуры коры сосны и ее твердого остатка, полученного обработкой раствором щелочи, с помощью оптических микроскопов при общем увеличении от 16 до 500 крат. Для выявления особенностей поверхности древесной коры, пористости и рельефности частиц применен методом темнопольного освещения, при котором контраст является обратным по отношению к контрасту светлопольного изображения, анализ проводили при увеличениях 50$^{\times}$ и 100$^{\times}$ на металломикроскопе Nikon Model EPIPHOT 200. Для изучения дисперсности частиц образцов использовали стереоскопический микроскоп МБС-10 при увеличении от 16 до 56 крат. В отраженном белом свете на металломикроскопе Axiovert-10 исследовали сорбционную способность образцов по отношению к нефтяному моторному маслу SAE 15W-40 и полусинтетическому моторному маслу SAE 10W-40. На этом микроскопе также выполняли количественный анализ морфологических особенностей образцов по принятым в материаловедении методикам при помощи окуляра-микрометра (линейный окуляр-микрометр представляет собой пластинку, на которую нанесена шкала, разделенная на 100 делений). Фотосъемку производили через окулярную насадку цифровым фотоаппаратом с матрицей 6 мегапикселей. При компьютерной обработке произведено усиление контраста.

Результаты и их обсуждение. Анализ микроструктуры показал, что кора сосны обладает характерной для сорбентов морфологической особенностью: наличие пор, полостей между структурными элементами, открытых (сообщающихся) пор-каналов, пронизывающих весь ее объем, (не сообщающихся) пор-ячеек (рис. 1). Частицы слева и в центре принадлежат к лубяной части коры, справа – корки.

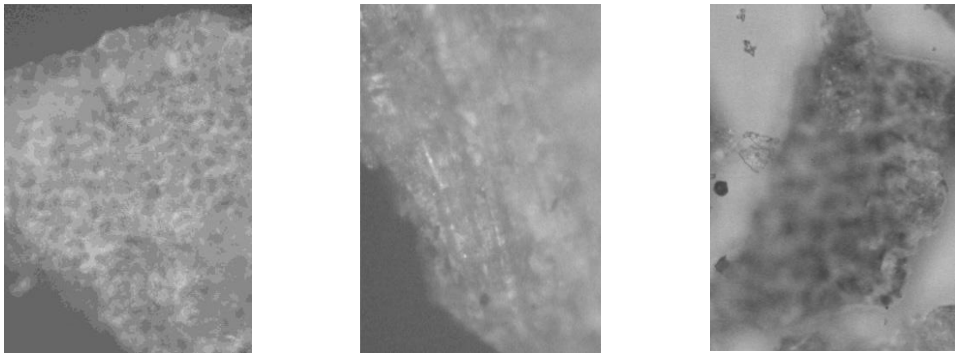


Рис. 1. Частицы измельченной коры сосны Pinus silvestrus
(микроскоп Nikon Model EPIPHOT 200, увеличение 100$^{\times}$)

Установлено, что при извлечении смолистых и дубильных веществ, располагающихся в коре в основных, дополнительных ходах и смоловместилищах, методом экстракционной обработки коры сосны раствором щелочи происходит раскрытие дополнительных пор в твердых остатках (рис. 2) за счет перехода в раствор смол, жиров, полифенольных кислот, лигногуминовых веществ, низкомолекулярного лигнина и

полисахаридов, что должно способствовать увеличению способности сорбентов поглощать нефтепродукты. Таким образом, переход в раствор экстрагируемых компонентов коры в процессе его щелочной обработки обеспечивает формирование пор, необходимых для транспорта сорбционных веществ к адсорбционным центрам в объеме частиц сорбента. Помимо этого, использование необработанной коры как сорбента не всегда целесообразно, так как она может служить сырьем для извлечения ценных экстрактивных веществ.

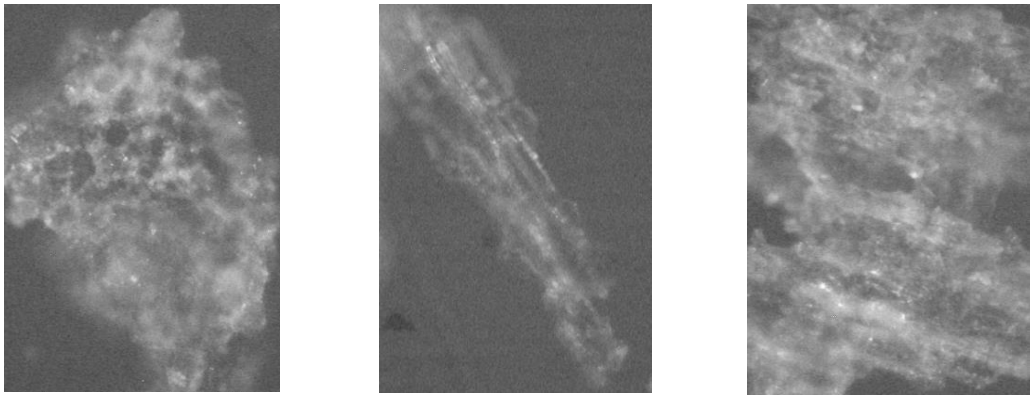
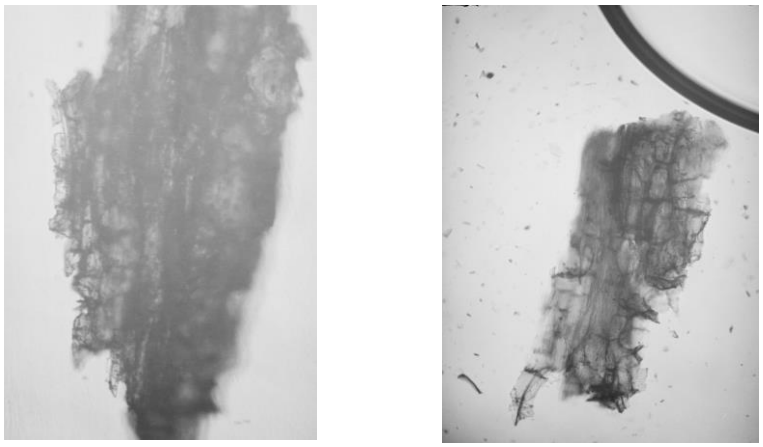


Рис. 2. Частицы твердого остатка измельченной коры сосны Pinus silvestrus, полученные обработкой раствором щелочи (микроскоп Nikon Model EPIPHOT 200, увеличение 100×[x])

С целью увеличения площади поверхности и поглотительной способности по отношению к нефтепродуктам кору сосны подвергли измельчению и последующему фракционированию на ситах на четыре гранулометрических состава. Установлено, что критический размер частиц коры как сорбента достигается при ее измельчении менее 0,14 мм. В этом случае процессы смачивания и сорбции нефтепродуктов практически не происходят, т. е. силы воздействия частицы на поверхность масла не превышают силы ее поверхностного натяжения.

На микроскопе Axiovert-10 в течение суток исследовали сорбционную способность образцов по отношению к моторным маслам: нефтяному и полусинтетическому. Замечено, что на начальном этапе поглощение масел протекает в результате начального быстрого смачивания поверхности сорбента маслом (т. е. в результате физической поверхностной сорбции), которое удерживается на поверхности сорбента адгезионными силами. Затем масло более медленно проникает в пористую структуру коры сосны, заполняя все пустоты под действием в основном капиллярных сил (за счет капиллярного эффекта). По истечении суток замечено, что размеры частиц увеличились в результате заполнения пор, усиливается оптическая контрастность поверхности частиц образцов (рис. 3, 4). Существенных различий при поглощении нефтяного и полусинтетического масел не выявлено.

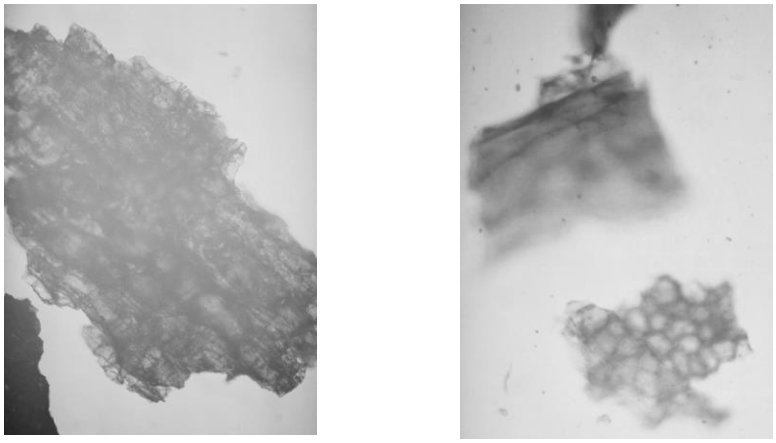


а) *б)*

Рис. 3. Частицы измельченной коры сосны Pinus silvestrus (микроскоп Axiovert-10, увеличение 100 ×): *а* – до абсорбции; *б* – после абсорбции нефтяного масла

На микроскопе Axiovert-10 выполняли количественный анализ морфологических особенностей образцов при помощи окуляра-микрометра при увеличении от 100 до 500 крат. Установлено, что в частицах луба сосновой коры преобладают крупные паренхимные клетки с размерами 100…150 мкм, между паренхимными клетками находятся отдельными рядами более мелкие ситовидные клетки шириной 30…50 мкм, длиной более 2,5 мм. Многоугольники каменистых клеток фелодермы с утолщенными лиг-

нофицированными стенками занимают в коре хвойных пород долю до 26 % площади и имеют поперечное сечение 50…130 мкм [4]. Каменистые клетки, имеющие множество простых пор, придают основные механические свойства сосновой коре, отдельными группами в виде веретеновидных клеток четко видна лубяная паренхима, поскольку содержит смолы и дубильные вещества. В корке основное пространство сечения частиц занимают вытянутые пробковые клетки, имеющие форму многогранников, несколько вытянутых и сплюснутых. Из сказанного можно сделать вывод о гетеропористости образцов.



а) *б)*

Рис. 4. Частицы твердого остатка измельченной коры сосны Pinus silvestrus, полученные обработкой раствором щелочи (микроскоп Axiovert-10, увеличение 100 ×): *а* – до абсорбции; *б* – после абсорбции полусинтетического масла

Заключение. Анализ микроструктуры отходов сухой окорки сосны показал, что данный вид отходов имеет капиллярно-пористое строение, состоит из каркаса, формируемого лигнином, и системы пустот, сообщающихся пор-каналов и несообщающихся пор-ячеек. Кора сосны имеет устойчивую структуру. Таким образом, можно говорить о перспективности ее использования в качестве недорогого объемно-пористого абсорбента для сбора проливов нефтепродуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каменщиков, Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. – Москва – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2005. – 268 с.
2. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей / Е.В. Веприкова [и др.] // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3. – 2010. – № 3. – P. 285 – 304.
3. Болтовский, В.С. Новые технологические процессы гидролитической и биохимической переработки растительной биомассы: моногр. / В.С. Болтовский. – Минск: БГТУ, 2009. – 194 с.
4. Уголев, Б.Н. Древесиноведение и лесное товароведение: учебник для среднего проф. образования / Б.Н. Уголев. – 2-е изд., стер. – М.: Издат. центр «Академия», 2006. – 272 с.
5. Житков, А.В. Утилизация древесной коры. – М.: Лесная пром-сть, 1985. – 136 с.

Поступила 01.07.2011

MICROSTRUCTURE CHARACTERISTICS OF WASTE OF DRY PINE DEBARKING RAW MATERIAL AS FEEDSTOCK FOR GETTING OIL SORBENTS

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

The microstructure of milled pine bark Pinus silvestrus and its solid residue were investigated. Its solid residue was obtained by treating an alkaline solution, using an optical microscope with an overall increase to 500 kratom. The critical particle size of the sample of the pine bark, when the processes of wetting and sorption of petroleum products practically do not occur was established. Investigated the dynamics of sorption capacity of samples with respect to motor oils and semisynthetic oil. The quantitative analysis of morphological features of the samples using an eyepiece micrometer was carried out. On the ground of the analysis of the microstructure of waste dry debarking pine it was proved that this type of waste has a large capillary-porous structure consisting of a skeleton and the system of voids, pores, channels, both communicating and non-interconnected pores of cells that leads to the conclusion about the possibility of its use as a kind of inexpensive, local volume-porous absorbent material to collect the spillage of petroleum products.