УДК 66.081.32

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ РЕГИОНА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ НЕФТЕПРОДУКТАМИ

### Уткина Е.Е., Каблов В.Ф., Быкадоров Н.У.

Волжский политехнический институт (филиал), ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», Волжский, e-mail: willisbrus@km.ru

Проведены исследования по использованию разного измельченного растительного сырья для получения сорбентов для очистки природных и сточных вод от нерастворимых и растворимых нефтепродуктов. Изучены сорбционные характеристики полученных материалов и влияние условий их получения на эти характеристики.

Ключевые слова: растительное сырье, пиролиз, сорбенты, нефтепродукты

# USE OF RAW MATERIAL RESOURCES OF THE REGION FOR SOLVING PROBLEMS OF WATER BODIES CONTAMINATION WITH PETROLEUM PRODUCTS

## Utkina E.E., Kablov V.F., Bykadorov N.U.

Volzhsky Polytechnic Institute, branch of State Educational Institution of Higher Professional Education of Volgograd State Technical University, Volzhsky, e-mail: willisbrus@km.ru

Investigations on use of different ground vegetative raw materials for obtaining the sorbents for sewage and natural water purification from nonsoluble and soluble petroleum products have been conducted. Sorption characteristics of the obtained materials and influence of their obtaining conditions on these characteristics have been studied.

#### Keywords: vegetative raw materials, pyrolysis, sorbents, petroleum products

Исследования по очистке природной воды от загрязнения нефтепродуктами являются актуальными, и определяются рядом факторов: увеличивающимися частотой и объемом аварийных разливов нефти, низкой самоочищающей способностью природы, большой опасностью для жизнедеятельности нефтепродуктов и их разливов [1].

Разлившуюся нефть удаляют с помощью различных методов и технических средств, обеспечивающих локализацию нефтяного загрязнения, сбор нефти с помощью механических средств, поглощение ее сорбентами, рассеивание нефтяных пленок химическими или биологическими препаратами, сжигание нефти и др. [2]. Как показывает мировая практика, наиболее перспективным и экономичным способом очистки от органических загрязняющих веществ является сорбционный метод. Степень очистки этим методом достигает 80-95 % и зависит от химической природы адсорбента, площади адсорбционной поверхности и ее доступности, а также от химического строения вещества и его состояния в растворе. Поэтому создание дешевых эффективных сорбирующих материалов широкого спектра действия с использованием доступного сырья природного и растительного типа представляется одним из наиболее перспективных путей решения данной проблемы.

Для наиболее эффективного и экономически выгодного проведения работ по

локализации аварийного разлива нефти и нефтепродуктов необходимо определить критерии выбора сорбента. К ним можно отнести:

- структуру сорбента сыпучий материал;
- время полного насыщения сорбента минимальное;
  - токсичность экологически безвреден;
- диапазон рабочих температур от минусовых до плюсовых;
  - плавучесть высокая;
- технологичность, определяющая возможность нанесения, сбора и утилизации сорбента.

В зависимости от условий применения по климатическим условиям существенным являются свойства сорбента по показателю рабочих температур. Также при ликвидации разливов сорбенты должны обеспечивать ликвидацию с возможностью наиболее полной очистки территории с наименьшими затратами. При этом одним из важных показателей сорбента является возможность регенерации, простота регенерации и величина стоимости сорбента.

Для производства нефтяных сорбентов наиболее привлекательными являются естественное органическое сырье и отходы производства растительного происхождения [1]. Они, как правило, являются органической частью существующих экосистем. Поэтому сорбенты на их основе в наибольшей степени соответствуют экологическим

требованиям. Следует отметить, что эффективность очистки от токсичных веществ существующими сорбционными материалами недостаточно высокая, поэтому нами было сделано предположение, что в случае его последующей термообработки поглотительные свойства полученных углеродных материалов могут быть существенно изменены. При этом термообработка растительного сырья влияет также на плавучесть и водопоглощаемость углеродных материалов, что важно при их использовании при очистке водной поверхности от нефти и нефтепродуктов и может быть объяснено формированием у таких материалов полифункциональных свойств.

В данной работе исследована возможность получения сорбционных материалов комплексного типа на основе разного измельченного растительного сырья (опилки, тростник), полученные путем специальной термообработки и последующим модифицированием [3]. Для получения различных сорбентов из измельченного растительного сырья (опилки, тростник) использовался процесс пиролиза. Пиролиз измельченного камыша проводится в камере, снабженной выходными клапанами, в отсутствии кислорода. В зависимости от условий проведения процесса пиролиза были получены различные материалы, с различными сорбционными характеристиками.

Тростник сам по себе является хорошим биологическим фильтром загрязняющих веществ из почвы и воды, что положительно с экологической точки зрения. Это связано с физиологическими особенностями такого рода растений. Однако со временем он начинает высыхать, становясь пожароопасным. Кроме того, для обновления тростника проводят целенаправленное его выжигание и продукты его горения являются негативным источником загрязнения атмосферного воздуха. Нами было предложено решать эту проблему по-другому, решая одновременно и экологическую, и экономическую задачи.

Получение сорбентов из тростника начинается с выкашивания, сбора и высушивания тростника. Сухой камыш измельчается до частиц размером 5–30 мм, если есть необходимость, проводится повторное измельчение. Пиролиз измельченного тростника проводится в камере, снабженной выходными клапанами, в отсутствии кислорода. Все газообразные продукты пиролиза удаляются из камеры через клапаны. Пиролиз проводится в интервале температур от 250 до 500 °C, с шагом 25 °C. Время пиролиза составляет 10, 20, 30, 45 и 60 минут. Аналогично получали сорбенты на основе древесных опилок.

Полученные сорбенты предлагаем использовать для очистки природных и сточных вод от нерастворимых и растворимых нефтепродуктов [3, 4].

Для сравнения эффективности использования сорбента можно использовать коэффициент статической (максимальный) нефтеёмкости К<sub>1</sub>. Он определяется при погружении сорбента в чистый нефтепродукт (НП) и может быть выражен тремя способами: как отношение масс поглощенной нефти или нефтепродукта к массе сорбента; как соотношение объемов поглощенной нефти или нефтепродукта к объему сорбента и как отношение массы поглощенной нефти или нефтепродукта к площади сорбента в виде полотна.

Для определения коэффициента  $K_1$  использовали первый способ, т.е. как отношение масс поглощенной нефти или нефтепродукта к массе сорбента. Для этого в емкость вносили 5 мл нефтепродукта (дизельное топливо ( $\rho = 0.734 \text{ г/см}^3$ ) и трансформаторное масло ( $\rho = 0.881 \text{ г/см}^3$ )) и 1 г исследуемого сорбента и выдерживали в течение 15, 30, 60 минут. По прошествии обозначенного времени проводили взвешивание сорбента и определяли массу поглощенного нефтепродукта. Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 1 Результаты сорбции нефтепродуктов сорбентов на основе тростника

Have care parties transportation	Время, мин				
Наименование параметра	15	5 30		60	
Дизельное топливо					
Объем, мл		5			
$K_{_1}$ , г НП/г сорбента	1,3	2,3		2,3	
Трансформаторное масло					
Объем, мл		5			
$K_1$ , г НП/г сорбента	2,0		3,	0	3,2

Таблица 2 Результаты сорбции нефтепродуктов сорбентов на основе опилок

Harrison pour de monstante	Время, мин			
Наименование параметра	15	30	60	
Дизельное топливо				
Объем, мл	5			
$K_{_1}$ , г НП/г сорбента	2,0	2,5	2,5	
Трансформаторное масло				
Объем, мл	5			
$K_{_1}$ , г НП/г сорбента	3,0	3,3	3,3	

Таблица 3 Результаты сорбции нефтепродуктов смесью сорбентов

Наимонования парамотра	Время, мин			
Наименование параметра	15 30		60	
Дизельное топливо				
Объем, мл		5		
$K_1$ , г НП/г сорбента	2,6	2,6	2,6	
Трансформаторное масло				
Объем, мл	5			
$K_1$ , г НП/г сорбента	3,5	3,5	3,5	

Из полученных данных видно, что сорбенты на основе тростника лучше использовать при поглощении дизельного топлива, а на основе опилок – трансформаторного

масла. При совместном использовании сорбентов наблюдается повышение степени поглощения нефтепродуктов за более короткое время (до 10–15 мин).

Для изучения сорбции растворимых нефтепродуктов нами были отобраны образцы с различными характеристиками и определены параметры сорбции (табл. 4). Сорбция нефтепродуктов проводилась в статических условиях: контактирование раствора концентрацией г/л (30 мл) с сорбентами (0,2 г) в конических колбах. Содержание нефтепродуктов в растворе анализировали до и после сорбции. Полученные результаты эксперимента позволили рассчитать величину статической емкости сорбентов, степень извлечения загрязнителя из воды (E) и коэффициент распределения  $(K_p)$ .

Таблица 4 Основные характеристики сорбентов и параметры сорбции

Сорбент	Характеристики сорбентов		Параметры сорбции			
	сырье	условия получения	нефтеемкость, г/г	Кр, л/г	E, %	
1	Тростник	-	0,67	0,065	27,1	
2	Тростник	$t = 350$ °C, $\tau = 45$ мин	1,13	0,124	45,24	
3	Тростник	$t = 375$ °C, $\tau = 60$ мин	1,04	0,108	41,75	
4	Тростник	$t = 425$ °C, $\tau = 60$ мин	0,96	0,094	38,55	
5	Тростник	$t = 500  ^{\circ}\text{C},  \tau = 45  \text{мин}$	0,98	0,097	39,16	
6	Опилки	-	0,27	0,025	14,40	
7	Опилки	$t = 350$ °C, $\tau = 45$ мин	0,28	0,028	16,00	
8	Опилки	$t = 400  ^{\circ}\text{C},  \tau = 60  \text{мин}$	0,77	0,105	41,44	
9	Опилки	$t = 450  ^{\circ}\text{C},  \tau = 60  \text{мин}$	0,60	0,071	32,64	
10	Опилки	$t = 500  ^{\circ}\text{C},  \tau = 45  \text{мин}$	0,45	0,048	24,32	

Статическая обменная емкость при заданных рабочих условиях эксперимента

$$COE = \frac{(C_{\text{ucx}} - C_{\text{равн}}) \cdot V}{g}, \Gamma_{\text{элемента}} / \Gamma_{\text{сорбента}}. \quad (1)$$

Степень извлечения загрязнителя из воды

$$E = \frac{C_{\text{HCX}} - C_{\text{paBH}}}{C_{\text{....}}} 100,\%.$$
 (2)

Коэффициент распределения  $(K_p)$ , то есть отношение концентрации НП в сорбенте к его концентрации в растворе

$$K_{_{3}} = \frac{(C_{_{\text{\tiny MCX}}} - C_{_{\text{\tiny paBH}}}) \cdot V}{C_{_{_{\text{\tiny paBH}}}} \cdot g}, \pi/\Gamma, \tag{3}$$

где СОЕ — статическая обменная емкость, мг/г; g — масса сухого сорбента,  $\Gamma$ ; V — объем приливаемой к сорбенту воды,  $\pi$ ;  $C_{\text{мех}}$  — концентрация в исходной воде,  $\Gamma$ /г;  $C_{\text{равн}}$  — равновесная (остаточная) концентрация в фильтрате, устанавливающаяся в воде

после перемешивания воды и сорбента в течение времени  $\tau$ ,  $\Gamma/\pi$ .

На основе изучения кинетики сорбции нефтепродуктов в статических условиях установлено, что наибольшей сорбционной емкостью сорбентов на основе тростника обладает сорбент 2, а наименьшей — сорбент 5, а на основе опилок наибольшей сорбционной емкостью обладает сорбент 8, а наименьшей — сорбент 1. При этом нами было предположено, что на процесс сорбции оказывают влияние вид исходного сырья и структура пор сорбента, которая определяется, главным образом, условиями пиролиза.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой сорбционной способности полученных сорбентов по сравнению с исходным тростником и опилками при поглощении нефтепродуктов из растворов различной концентрации [4]. При этом время термообработки и условия температурного режима оказывают влияние на сорбцион-

ную емкость измельченного тростника, имеющего губчатую пространственно-кар-касную структуру, и древесные опилки, имеющие структуру в виде пучка капиллярных каналов.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что растительное сырье, углеродные или композитные материалы «зеленого» типа, могут быть эффективными сорбентами по отношению к широкому спектру веществ. Это открывает широкие возможности для производства сорбентов «зеленого» типа, в различных регионах при использовании передвижных модульных установок и формировании, таким образом, запаса дешевых и экологически чистых сорбентов. Это особенно важно при ликвидации экстремальных ситуаций на объектах, представляющих экологическую угрозу населению.

### Список литературы

1. Каблов В.Ф., Иощенко Ю.П., Жидков А.Ю. Разработка способов ликвидации аварийных разливов нефти

- на поверхности воды и грунта // Наука производству. 2005. N 1(81). C. 13–17.
- 2. Каблов В.Ф., Михальчук Т.А., Мурыгина В.П. Проблемы загрязнения водных бассейнов нефтепродуктами и проблемы их очистки // Поволжский экологический вестник. Вып.6. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 1999. С. 72—76.
- 3. Пан Н.Г., Гоношилов Д.Г., Каблов В.Ф. Разработка новых сорбционных материалов на основе природных возобновляемых ресурсов // Технологии, кооперация, инвестиции: [Сб] по матер. VI межрегион. науч.-практ. конф. «Взаимодействие...» / ВПИ (филиал) ВолгГТУ. Волжский, 2010. С. 110–112.
- 4. Уткина Е.Е., Каблов В.Ф. Сорбция нефтепродуктов из воды модифицированными сорбентами на основе растительного сырья // Сб. науч. тр. 9-й конференции ППС ВПИ (филиал) ВолгГТУ / ВПИ (филиал) ВолгГТУ. Волжский, 2010. С. 95–96.

#### Рецензенты:

Голованчиков А.Б., д.т.н., профессор, ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград;

Радченко С.С., д.х.н., профессор, ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград.