УДК 574.032.32

НОВЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ РАЗЛИВОВ НЕФТИ

Темирханов Б.А., Султыгова З.Х., Саламов А.Х., Нальгиева А.М.

ФГБОУ ВПО «Ингушский государственный университет», Назрань, e-mail: baga@inbox.ru

Исследованы возможности применения новых углеродсодержащих материалов на основе графита в качестве сорбентов при ликвидации нефтяных загрязнений. Проведен сравнительный анализ этих материалов с сорбентами нефти, предлагаемыми на Российском рынке. В лабораторных условиях изучены механизмы, протекающие в системе сорбент–нефть–вода. Исследованы основные параметры, предъявляемые к сорбентам нефти (полная сорбционная емкость по отношению к нефти и нефтепродуктам, зависящая от вязкости поглощаемого вещества и от плотности сорбента, плавучесть, водопоглощение, также изучены процессы регенерации сорбентов после сбора нефти). Исследуемые нами материалы обладают весьма высокими сорбционными характеристиками и имеют неорганическую основу. Этот факт весьма важен, так как при решении вопросов утилизации и (или) регенерации сорбентов, в случае их органической основы, появляется ряд дополнительных проблем, связанных, в первую очередь, с низкой рентабельностью их возврата в технологический цикл.

Ключевые слова: сорбент, нефть, экология, сорбционные процессы.

NEW CARBON MATERIALS FOR LIQUIDATION OF OVERFLOWS OF NEFTINOVYE CARBON MATERIALS FOR LIQUIDATION OF OVERFLOWS OF OIL

Temirkhanov B.A., Sultygova Z.H., Salamov A.M., Nalgieva A.M.

FGBOU VPO «Ingush State University», Nazran, e-mail: baga@inbox.ru

The possibilities of using new carbon materials based on graphite as adsorbents for the elimination of oil pollution. A comparative analysis of these materials with oil sorbents offered in the Russian market. Under laboratory conditions, knowledge of the mechanisms occurring in the sorbent-oil-water. The basic parameters to be met by oil sorbents (total sorption capacity with respect to petroleum and petroleum products, depending on the viscosity of the absorbed substance and the density of the sorbent, buoyancy, water absorption is also studied regeneration of sorbents after collection of oil). The investigated materials we have very high sorption characteristics and have an inorganic base. This fact is very important because in dealing with waste, and (or) regeneration of sorbents, in the case of an organic basis, there is a number of additional problems, primarily with the low profitability of their return to the work cycle.

Keywords: absorbent, oil, environment, sorption processes

Одной из актуальнейших задач в области оценки экологического состояния является разработка единого комплексного подхода к проблеме качества среды и, в частности, воды, а также критериев оценки этого качества.

Одним из основных направлений деятельности по снижению уровня рисков возникновения чрезвычайных ситуаций, обусловленных разливами нефти и нефтепродуктов, является выполнение комплекса мероприятий с целью формирования эффективной системы реагирования на ЧС [3].

Материалы и методы исследования

Для ликвидации последствий разлива нефти и нефтепродуктов используют преимущественно механические и сорбционные методы. Однако при толщине нефтяной пленки менее 1–2 мм, а также при малой глубине водоема использование механических средств становится невозможным. В таких условиях наиболее эффективны специальные нефтесорбирующие материалы.

Крупномасштабные разливы нефти и нефтепродуктов при авариях танкеров и повреждениях нефтяных платформ относятся к наиболее частым и опасным по своим последствиям чрезвычайным ситуациям, поэтому проблема очистки воды от этих загрязнителей в настоящее время очень актуальна.

Качественное удаление нефтяных загрязнений не обходится без применения различного рода сорбентов [1].

В качестве объекта исследования выбран «углерод высокой реакционной способности». Изучены предлагаемые в последние годы для сбора органических жидкостей новые углеродсодержащие материалы на основе интеркалированного терморасширенного графита и его модификации СТРГ (ТУ 2161-001-05015070-97) (Сорбент Терморасширенный Графит) и УСВР (ТУ 2166-002-18397015-00) (Углеродная Смесь Высокой Реакцинной способности).

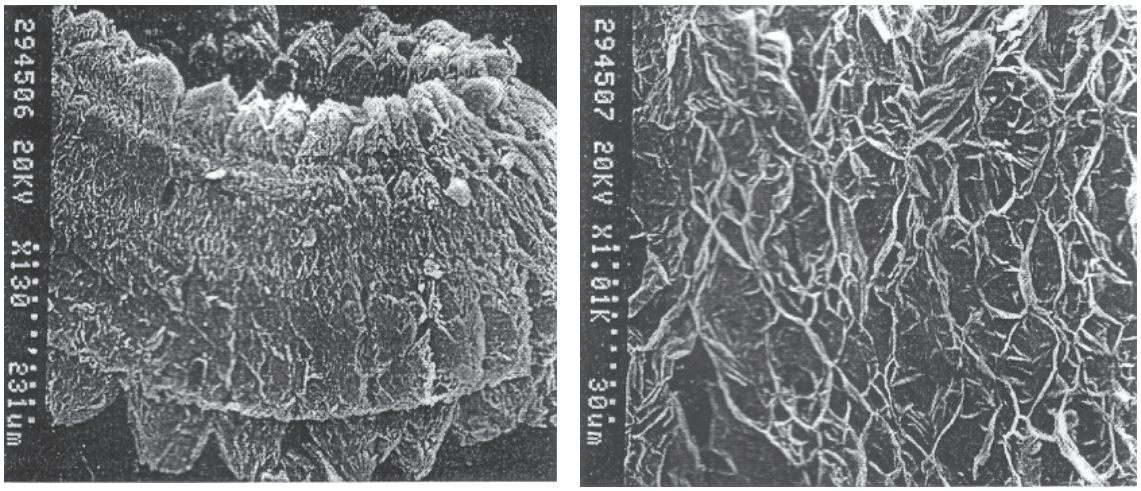
Для сравнения основных характеристик новых материалов, нами были параллельно изучены предлагаемые на Российском рынке некоторые нефтяные сорбенты.

Для России нефтяные сорбенты являются сравнительно новым продуктом, поэтому и информация о них чрезвычайно ограничена и имеет, как правило, рекламный характер.

Исследование графитов в качестве сорбентов нефти в Российской науке и технике является очень актуальной и имеет практическое будущее.

Пенографит является хорошо изученным материалом, применяемым в промышленности и технике. Получают его очень быстрым нагреванием (термоудар) соединений внедрения в графит (СВГ) различ-

ной природы. В массовом промышленном производстве используются соединения внедрения с серной и азотной кислотами, которые получают химическим или электрохимическим окислением порошка природного графита. После термоудара образуется продукт, состоящий из червеобразных частиц углерода, так называемый своеобразный «черный снег» (рис. 1).



а б

Рис. 1. По данным электронной микроскопии:
а – увеличение 130; б – увеличение 1010

Исследуемые нами пенографиты представляют собой червеобразные искривленные гранулы. Тонкие листочки графита ~0,1 мкм образуют сложную открытую ячеистую микроструктуру с размерами пор 1–20 мкм. В сечении поры имеют полигональную изометрическую или слабоудлиненную форму (см. рис. 1,б).

Эти удивительные материалы мало изучены в качестве сорбирующих веществ. В научной литературе информация о пенографитах в качестве сорбентов очень ограничена.

Научной новизной данной исследовательской работы является изучение физико-химических, химических и механических характеристик этих материалов.

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ технического сбора нефти и физико-химических закономерностей сорбции позволяет сформировать основные требования к оптимальному сорбенту для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды и почвы. К ним, в частности, относятся наличие у сорбента высокой нефтепоглощающей и низкой водопоглощающей способностей, плавучесть, возможность регенерации сорбента с целью возврата нефти в производственный цикл собранной нефти, низкая стоимость, доступность и др. [2].

Ранее было установлено [4], что сорбция нефти и нефтепродуктов различными сорбентами существенно зависит не только от плотности самого сорбента и вязкости нефти, но и от времени насыщения. Сорбционная емкость определялась гравиметрически во временном диапазоне от 5 до 120 мин. Исследованы такие важные характеристики новых сорбентов, как полная сорбционная емкость по отношению к нефти и нефтепродуктам, водопоглощение, плавучесть, сорбция нефти с морской поверхности при различной толщине нефтяного слоя.

Важной научно-практической частью исследований является также проведение сравнительного анализа СТРГ и УСВР с предлагаемыми на российских рынках сорбентами. Для этого изучены некоторые характеристики коммерческих сорбентов, таких как, Новосорб, Униполимер, НЕС, Лессорб, также изучалась возможность применения сорбента на основе карбонизованной рисовой лузги (РЛ).

Основными требованиями, предъявляемыми к нефтяным сорбентам, являются полная сорбционная емкость, плавучесть, водостойкость, способность к регенерации после сбора и доступность исходного вещества.

Результаты исследований показывают, что полная сорбционная емкость СТРГ и УСВР, зависящая от вязкости и от времени сорбции, составляет 50–60 г нефти на 1 г сорбента, тогда как для коммерческих сорбентов эта величина колеблется в пределах 3–20 г/г.

Были изучены кинетические зависимости сорбционной емкости некоторых сорбентов. Такая зависимость приведена на рис. 2.

Сорбенты УСВР и СТРГ насыщаются нефтью за 10 с (быстрая реакция при контакте их с нефтью), в дальнейшем происходит медленное заполнение пространства между порами в капиллярной структуре сорбентов в течение 120 мин.

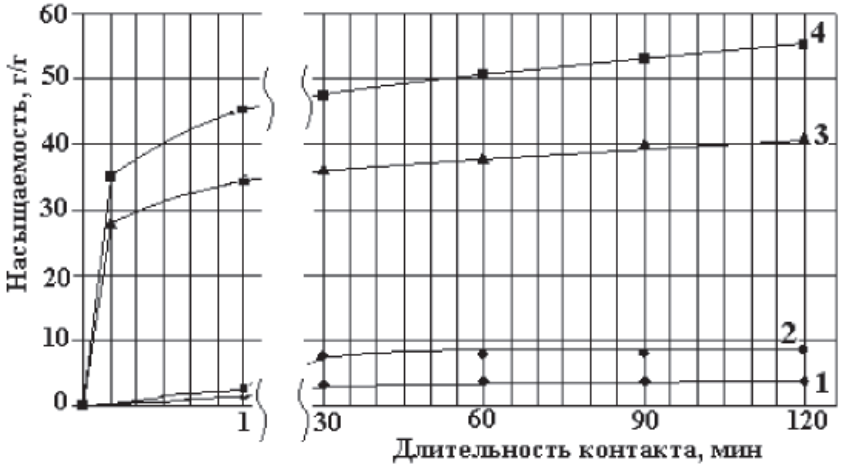


Рис. 2. Кинетика насыщения сорбентов нефтью:
1 – РЛ; 2 – Лессорб; 3– СТРГ; 4 – УСВР

Плавучесть СТРГ и УСВР составляет 100 % (после 4-х дней испытаний новых сорбентов на дно стакана с водой не опустилась ни одна гранула). Столь высокая степень плавучести СТРГ и УСВР связана с высокой гидрофобностью их поверхности и структурой (воздух, содержащийся в порах терморасщепленного графита, не вытесняется водой). В процессе очистки воды сорбированные нефтепродукты повышают гидрофобность поверхности, вследствие чего плавучесть этих сорбентов еще возрастает.

Резерв времени для локализации нефтяного разлива без существенного ущерба окружающей среде, в зависимости от погодных условий, обычно не должен превышать 24–72 ч с момента аварии. Использование при ликвидации нефтяного загрязнения сорбентов типа СТРГ и УСВР, сохраняющих плавучесть в течение длительного периода времени, позволяет значительно увеличить резервы времени для проведения подготовительных мероприятий и сбора нефти.

Сорбенты УСВР и СТРГ эффективно удерживают поглощенную нефть и при контакте с водой не десорбируют ее, удерживая в порах структуры. На эффективность сорбции не влияет минерализация воды, волнение ее поверхности, продолжительность удержания адсорбированного вещества.

После сбора нефти необходимой составной частью адсорбционной технологии является извлечение адсорбированного вещества из твердого поглотителя.

Исследованы методы регенерации сорбентов после сбора нефти. К числу основных методов десорбции относится механическое отжатие, так как этот процесс позволяет быстро и экономично извлечь собранную нефть и нефтепродукты. В этом случае, в зависимости от типа нефти и свойств сорбента, удается извлечь для полезного использования от 60 для коммерческих сорбентов и до 95 % собранной нефти в случае СТРГ и УСВР. После отжима проводится термическая обработка с целью очистки сорбентов от остатков нефти. Надо отметить что, изученные коммерческие сорбенты не применимы многократно. После регенерации (механический отжим) происходит разрушение структуры, что не характерно для СТРГ и УСВР. Эти сорбенты можно использовать несколько раз с учетом снижения способности к сорбции нефти.

Зависимость сорбционной емкости сорбентов СТРГ и УСВР от кратности их использования приведена на рис. 3.

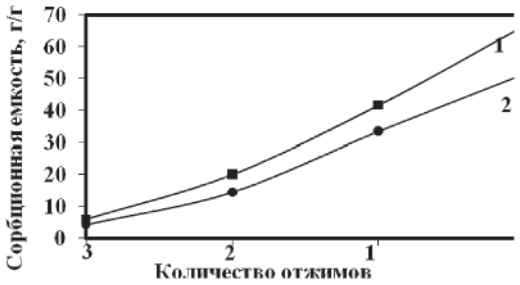


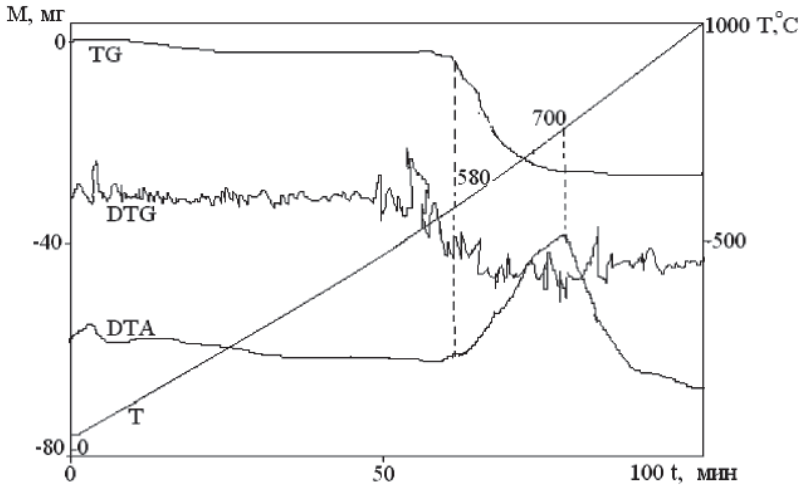
Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости сорбентов от кратности их использования:
1 – УСВР; 2 – СТРГ

Как видно из рис. 3, сорбционная емкость этих веществ после каждого применения резко снижается.

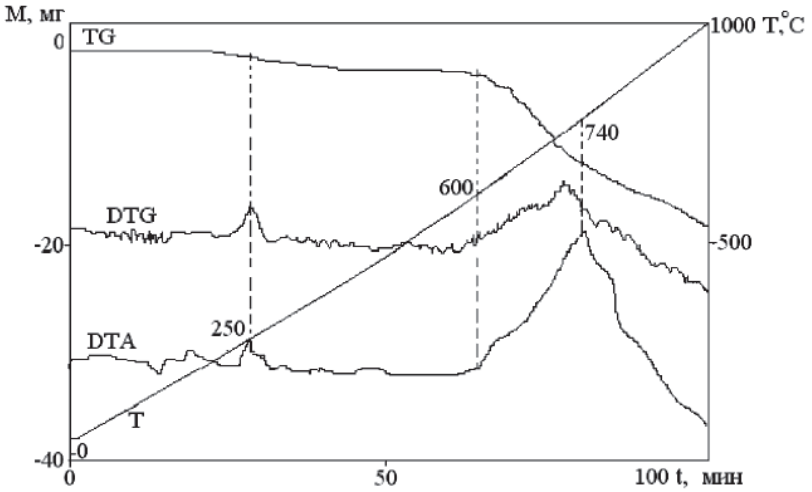
Остатки нефти, остающиеся после регенерации сорбентов, количественно выгорают при температурах 500 °С, однако при этом надо учитывать тот факт, что применяемые сорбенты под действием температуры окисляются и частично выгорают.

С этой целью авторами данной работы изучены некоторые процессы, протекающие при термической обработке сорбентов УСВР и СТРГ. Полученные термограммы сорбента СТРГ и УСВР позволяют судить о том, что в диапазоне от 0 до 550 и 600 °С соответственно сорбенты сохраняют полную устойчивость, масса сорбента стабильна. Интенсивное окисление и выгорание этих материалов за счет кислорода воздуха начинается от 600 °С [5]. Термическая стойкость этих сорбентов играет важную роль в процессе очистки отработанного сорбента. Полученные термограммы сорбента СТРГ (рис. 4 а), позволяют судить о том, что в диапазоне от 0 до 550 °С сорбент сохраняет полную устойчивость, масса сорбента стабильна. Интенсивное окисление и выгорание СТРГ за счет кислорода воздуха начинается от 580 °С, что отражено на кривой ДТА в виде сложного растянутого экзоэффекта, вплоть до 700 °С. При дальнейшем нагреве кривая потери веса продолжает плавно убывать.

Как показывают данные рис. 4, б, потеря массы сорбента УСВР протекает в два ярко выраженных этапа. Потеря массы на первом этапе составляет 5–8 % при влажности окружающей среды 80–85 % и сопровождается небольшим экзотермическим эффектом на кривой ДТА. Потеря массы сорбента на первом этапе наблюдается уже при 250 °С и кривая TG незначительно убывает вплоть до 600 °С. Очевидно, на первом этапе происходит выгорание низкомолекулярных компонентов, содержащихся в сорбенте УСВР. Второй этап потери массы при скорости нагрева 10°/мин наблюдается в температурном интервале 600–740 °С, в котором наблюдается интенсивное выгорание сорбента УСВР.



а



б

Рис. 4. Дериватограммы сорбентов СТРГ(а) и УСВР (б) в атмосфере воздуха: T – температура нагрева образца; DTA – дифференциально-термическая кривая; TG – изменение массы;DTG – скорость изменения массы

Заключение

Изучены свойства углеродсодержащих материалов, предъявляемые к сорбентам нефти, и их структура для целей очистки вод от нефти и нефтепродуктов. Показано, что они являются по структуре объемно-пористыми материалами, общим для всех этих материалов являются гидрофобность и олеофильность их поверхности.

Наибольшая степень очистки водной поверхности от нефти достигается сорбентами УСВР и СТРГ (до 99%).

Полученные результаты научных исследований авторов расширяют базу для решения важной экологической задачи – разработки принципов и практических мер, направленных на охрану живой природы.

Список литературы

1. Аренс В.Ж., Гридин О.М. Проблема нефтяных разливов и роль сорбентов в ее решении. // Нефть, газ и бизнес. – 2000. – № 5. – С. 27–30.

2. Аренс В.Ж, Гридин О.М. Семь раз отмерь. Рекламные иллюзии и реальные перспективы применения нефтяных сорбентов. // Нефтегазовая вертикаль. – 2000. – № 9. – С. 108.

3. Орлов Д.С, Садовкина Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высш. шк., 2002. – С. 214.

4. Темирханов Б.А. Исследование основных свойств нефтяных сорбентов и их сравнительный анализ // Актуальные проблемы современной науки. Ч.13. Экология: Труды 5-й Международной конференции молодых ученных и студентов. 7–9 сентября 2004. – С. 127.

5. Исследование возможности регенерации и повторного использования некоторых сорбентов для сбора нефти / Б.А. Темирханов, З.А. Темердашев, Б.Д. Елецкий, О.А. Шпигун // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2005. – № 5. – С. 16.

References

1. Arens, VJ, Gridin O. M. The problem of oil spills and the role of sorbent in the solution. // Oil and gas business. 2000. no 5. pp. 27–30.

2. Arens V.ZH, Gridin O. M. Look before you leap. Sponsored illusion and the real prospects of oil sorbents. // Oil and gas vertical. 2000. no. 9. pp. 108.

3. Orlov, D.S., Sadovkina L.K., Lozanovskaya I.N. Ecology and conservation of the biosphere by chemical pollution. Moskov.:Highschool. 2002. pp. 214.

4. Temirkhanov B.A. Study the basic properties of oil sorbents and their comparative analysis. Actual problems of modern science. Part.13. Ecology. Proceedings of the 5 International conference of young scientists and students. September 7-9, 2004. p.127.

5. Temirkhanov B.A., Temerdashev Z.A., Yeletsky B.D., Shpigun O.A. Investigation of the possibility of regeneration and reuse of some sorbents to collect oil.// Protection of the environment in the oil and gas sector. Scientific and technical journal, no. 5, Moscow, 2005. pp. 16.

Рецензенты:

Борукаев Т.А., д.х.н., профессор кафедры органической химиии высокомолекулярных соединений КБГУ, г. Нальчик;

Алакаева Л.А., д.х.н., профессор кафедры неорганической и физической химии КБГУ, г. Нальчик.

Работа поступила в редакцию 13.04.2012