

УДК 543.314, 543.383.2

СОРБИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ НЕФТЯНЫХ РАЗЛИВОВ**SORBENTS FROM PLANT WASTE PYROLYSIS PRODUCT FOR LIQUIDATION OF OIL SPILL****Нгуен Динь Тьен**

Аспирант

Институт фармации, химии и биологии
Белгородский государственный национальный
исследовательский университет*E-mail: ngudichi@yandex.ru***Везенцев Александр Иванович**

Доктор технических наук, профессор

Профессор

Институт фармации, химии и биологии
Белгородский государственный национальный
исследовательский университет*E-mail: vesentsev@bsu.edu.ru***Перистая Лидия Федотовна**

Доцент

Институт фармации, химии и биологии
Белгородский государственный национальный
исследовательский университет*E-mail: peristaya@bsu.edu.ru***Перистый Владимир Александрович**

Кандидат технических наук

Профессор

Институт фармации, химии и биологии
Белгородский государственный национальный
исследовательский университет*E-mail: peristy@bsu.edu.ru*

В данной работе рассмотрена возможность применения сорбирующих материалов на основе продуктов пиролиза растительных отходов для ликвидации нефтяных разливов. Установлено, что сорбенты из отходов сахарного тростника обладают рядом преимуществ по сравнению с коммерческим активированным углем из кокосовой скорлупы.

Ключевые слова: сорбенты, нефтепродуктов, растительные отходы, нефтяной разлив, сахарный тростник.

Nguen Din Tien

Ph.D. Candidate

Belgorod State National Research University

*E-mail: ngudichi@yandex.ru***Alexander Vezentsev**

Doctor of Technical Sciences, Professor

Professor

Belgorod State National Research University

*E-mail: vesentsev@bsu.edu.ru***Lidia Peristaya**

Associate Professor

Belgorod State National Research University

*E-mail: peristaya@bsu.edu.ru***Vladimir Peristy**

Candidate of Technical Science

Professor

Belgorod State National Research University

E-mail: peristy@bsu.edu.ru

The possibility of using sorbing agents based on the products of the pyrolysis of plant waste for the elimination of oil spills is considered in this paper. It has been established that sugar cane waste sorbents have several advantages over commercial coconut shell activated carbon.

Keywords: sorbing agents, oil products, plant waste, oil spill, sugar cane.

Введение

В настоящее время проблема загрязнения окружающей среды становится острой во многих районах мира. Среди загрязнителей нефтепродукты занимают особое место по распространенности и опасности. Все нефтепродукты состоят из углеводородов различного состава и строения, и их производных, поэтому последствия попадания нефтепродуктов в окружающую среду тоже многообразны. Легкие фракции нефтепродуктов покрывают водную поверхность, более тяжелые фракции оседают на дно и становятся вторичным источником загрязнения [3]. При попадании нефтепродуктов в водные водоемы происходит отравление живых организмов вплоть до летального исхода; возникновение и развитие нарушений активности физиологических процессов у гидробионтов, покрытие живых организмов нефтепродуктами и другие изменения в среде обитания, носящие негативный характер [2].

Среди применяемых на практике методов ликвидации нефтяных разливов, с нашей точки зрения сорбционный метод является целесообразным. Во-первых, данный метод является экологически безопасным, поскольку не требует использование дополнительных химических агентов. Во-вторых, метод является экономичным, если в качестве сырья использовать отходы производства. Авторами данной работы проведены исследования по выявлению возможности применения природных сорбентов (бентонитоподобная глина, мел, кварцевый песок) и некоторых техногенных отходов производств Белгородской области (цитрогипс – отход производства лимонной кислоты, шлак Оскольского электрометаллургического комбината) для очистки воды от нефтепродуктов [4-7].

Целью настоящей работы явилось исследование возможности применения материалов на основе продуктов пиролиза растительных отходов для ликвидации нефтяных разливов. В качестве исходного сырья использовали отходы сахарного тростника, который является популярной сельской хозяйственной культурой во многих странах тропического климата. В качестве эталонного образца применяли коммерческий активированный уголь, полученный из скорлупы кокоса, который тоже является отходами сельского хозяйства в тропических странах. Экспериментальным материалам присвоена следующая маркировка: КСТ5, КСТ6, КСТ7 – карбонизат сахарного тростника, полученные при 500, 600 и 700°C соответственно. АКСТ5, АКСТ6, АКСТ7 – активированный карбонизат сахарного тростника, полученные в тех же условиях, но прошли химическую активацию 1М раствором гидроксида калия. КАУ – коммерческий активированный уголь на основе продуктов пиролиза кокосовой скорлупы.

Изложение основного материала

Нефтепродуктом, применяемым в данной работе, явилось дизельное топливо (ДТ) производителя «PETROLIMEX», отвечающий стандарту ТССС 03:2015/PLX. Методика определения нефтеемкости разработанных материалов заключается в следующем: взвешенный кусок исследуемого материала помещали в химический стеклянный стакан, содержащий ДТ. Через определенные промежутки времени вынимали пропитанный жидкостью образец, держа его над поверхностью жидкости в стакане до тех пор, пока из образца не перестала капать жидкость. Удельную статическую сорбционную емкость материала по отношению к нефтепродукту определяли по формуле:

$$A = \frac{m_2 - m_1}{m_1},$$

где A – удельная сорбционная статическая емкость для данной пары сорбент – нефтепродукт, которая характеризуется массой сорбата, поглощенного одним граммом сорбента за определенный промежуток времени;
 m_1 – масса образца перед испытанием;
 m_2 – масса образца после испытания.

Конечный результат является среднеарифметическим значением пяти измерений. Результаты по определению удельной сорбционной статической емкости экспериментальных сорбентов в зависимости от времени контакта нефтепродуктов с сорбирующим материалом представлены в таблице.

Таблица

Удельная сорбционная статическая емкость экспериментальных материалов

Материалы	Удельная сорбционная статическая емкость по отношению к дизельному топливу (г/г)						
	Время контактирования, мин.						
	0	1	5	10	30	60	120
КСТ-5	0,83	1,26	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
КСТ-6	0,91	1,42	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62
КСТ-7	0,93	1,45	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62
АКСТ-5	0,82	1,27	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
АКСТ-6	0,92	1,43	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62
АКСТ-7	0,92	1,45	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63
КАУ	0,12	0,15	0,25	0,33	0,46	0,62	0,69

По ГОСТ 33622 – 2015, время контактирования сорбентов с нефтепродуктами не должно быть больше 120 минут. При ликвидации нефтяных разливов сорбенты должны впитывать нефтепродукты с максимально возможной скоростью. Поэтому испытания при большей экспозиции мы не проводили. Из таблицы видно, что удельная сорбционная статическая емкость всех образцов на основе продуктов пиролиза отходов сахарного тростника (КСТ и АКСТ) через 5 минут достигает постоянного значения (г/г). А удельная сорбционная статическая емкость образца коммерческого активированного угля из скорлупы кокоса (КАУ) по истечении 5 минут значительно меньше (0,25 г/г).

Из таблицы также следует, что сорбенты, полученные пиролизом отходов сахарного тростника, способны поглощать дизельное топливо в количестве, превышающем собственную массу. При моментальном контактировании с сорбентом поглощенная масса ДТ составляла 83-93% от массы сорбента. При одноминутном контактировании масса сорбированного ДТ этими образцами достигает значений, превышающих массу сорбента на 26-45%. Удельная сорбционная статическая емкость достигает максимального значения после 5-и минут и составляет 1,41-1,63 г/г сорбента. Значит, что сорбенты на основе продуктов пиролиза отходов сахарного тростника способны поглощать ДТ в количестве, превышающим свою массу на 41-63%.

Удельная сорбционная статическая емкость образца КСТ-5 по отношению к керосину уступает образцам, полученным при более высоких температурах (КСТ-6 и КСТ-7). Разница в свойствах между КСТ-6 и КСТ-7 незначительна и находится в пределах погрешности гравиметрического метода.

В предыдущей публикации [1] нами установлено, что активация раствором КОН заметно улучшает сорбционную способность экспериментальных материалов по отношению к некоторым ароматическим соединениям. Но в настоящей работе не зафиксировано преимущество химически модифицированных образцов в сорбции нефтепродуктов, их удельная статическая емкость по отношению к керосину практически не отличается от неактивированных материалов, полученных при одинаковых температурных условиях. Отсюда сделан вывод, что для получения сорбентов для ликвидации разливов нефтепродуктов химическую активацию карбонизата раствором гидроксида калия проводить нецелесообразно.

На основе анализа сорбционной активности экспериментальных образцов установлено, что сорбенты из продуктов пиролиза отходов сахарного тростника имеют преимущества по сравнению с образцом коммерческого активированного угля из скорлупы кокоса. Во-первых, их сорбционная способность выше, чем активированного угля: все образцы КСТ и АКСТ способны впитывать в себя ДТ массой, превышающей их собственную. Во-вторых, время для полного поглощения этими материалами ДТ намного меньше, чем традиционного активированного угля. Сорбентам из отходов сахарного тростника требуется лишь 5 минут

для поглощения ДТ массой, превышающей их собственную массу в 1,41-1,63 раз. У коммерческого активированного угля это значение значительно меньше - после 5 минут контактирования образец КАУ смог поглотить ДТ с массой, равной только 25% собственной массы. Хотя это значение растет во времени, но даже после 120 минут масса сорбата составляет только 69% массы сорбента. Отсюда сделан вывод о том, что применение сорбирующих материалов на основе продуктов пиролиза отходов сахарного тростника практичнее, чем активированного угля на основе продуктов пиролиза кокосовой скорлупы.

Среди экспериментальных образцов КСТ-6 имеет ряд преимуществ перед остальными: более высокую удельную сорбционную статическую емкость по отношению к ДТ; процесс получения КСТ-6 не требует дополнительной обработки раствором гидроксида калия и он энергетически, а следовательно экономически выгоднее, чем процесс получения КСТ-7, для которого требуется более высокая температура. Для практического применения рекомендуем применение КСТ-6.

Выводы и перспективы дальнейших исследований

Установлено, что сорбенты на основе продуктов пиролиза отходов сахарного тростника обладают высокой удельной статической сорбционной емкостью по отношению к дизельному топливу, которая достигает от 1,41 – 1,63 г/г сорбента. Этот показатель коммерческого активированного угля из скорлупы кокоса составляет только 0,69 г/г сорбента. Также установлено, что время, требуемое для достижения насыщения разработанных сорбентов из отходов сахарного тростника ДТ, составляет 5 минут, а для коммерческого активированного угля – более 120 минут. Для практического использования рекомендуем использовать карбонизат, полученные при 600 °С.

Библиографический список

1. Адсорбенты из отходов сахарного тростника, их применение для извлечения фенола и 2,4-дихлорфенола из водной среды / Нгуен Динь Тьен, А. И. Везенцев, Л. Ф. Перистая, М. О. Михайлюкова // Вестник технологического университета Т. 22. – № 7. – С. 61–65.
2. Бухарова, Е. А. Сорбционные материалы на основе отходов полиэтилентерефталата и соединений графита для очистки сточных вод : дисс. ...кан. тех. наук : 05.17.06 / Бухарова Екатерина Александровна. – Саратов, 2015. – 161 с.
3. Долбня, И. В. Разработка магнитных композиционных сорбентов на основе гальваношлама для очистки воды от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов : дисс. ... кан. тех. наук : 05.17.06 / Долбня Инна Валерьевна. – Саратов, 2017. – 155 с.
4. Использование техногенных отходов Белгородской области для очистки производственных сточных вод от нефтепродуктов / М. Н. Япрынец, И. В. Индина, Л. Ф. Перистая, В. А. Перистый // Материалы Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи “Экотоксикология - 2010”, 18-20 октября 2010 г., г. Тула. – Тула, 2010. – С. 28.
5. Очистка воды от нефтепродуктов природными сорбентами / В. А. Перистый, М. Н. Япрынец, Л. Ф. Перистая, И. В. Индина // Материалы IV Международной конференции “Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья”, 24-28 сентября 2012 г., г. Белгород. – Белгород, 2012. – С. 243 - 249.
6. Сравнительная оценка сорбционной способности активированного угля и цитрогипса по отношению к нефтепродуктам / В. А. Перистый, Л. Ф. Перистая, И. В. Индина, М. Н. Япрынец // Научные ведомости Белгородского государственного университета Серия : “Естественные науки”. – Белгород : Белгородский государственный университет, 2009. – № 11 (66). – Вып. 9/2. – С. 91-94.
7. Япрынец, М. Н. Сорбционная характеристика некондиционного песка Разуменского месторождения для очистки сточной воды от нефтепродуктов / М. Н. Япрынец, В. А. Перистый, Л. Ф. Перистая // Материалы Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи “Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионнообменных процессах”, 14-17 сентября 2010 г., г. Белгород. – Белгород, 2010. – С. 167-169.