

# СОРБЕНТ на основе пенополиамида для очистки водной поверхности ОТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

**Приводятся результаты исследования влияния объемной массы и морфологических особенностей пенополимерных сорбентов на основе полиамида на их сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам. Установлено, что пенополиамид обладает высокой сорбционной емкостью, плавучестью, гидрофобностью и способностью к многократной регенерации.**

## Введение

За последние годы все больше обостряется ситуация с влиянием нефтяной промышленности на экологическую ситуацию в окружающей среде. Разлив нефти и нефтепродуктов на поверхности воды вследствие нефтедобычи со дна морского моря, а также в результате аварий супертанкеров в процессе перевозки огромного количества нефти по водному пути, по сути дела, приводят к экологической катастрофе [1-3]. Недавние события, связанные с аварией на нефтяной платформе компании ВР в Мексиканском Заливе близ берегов Америки, являются лишь подтверждением тому, насколько губительными могут быть последствия, связанные с нанесением ущерба флоре и фауне не только морского пространства, но и прибрежных участков.

В этой связи весьма актуальными являются мероприятия, направленные на быструю локализацию и сбор разлившейся нефти. Для очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов применяются различные методы: механические, химические, физико-химические, биологические и т.д. [4]. Результаты исследований, проведенных учеными и специалистами мира в этом направлении, все больше свидетельствуют об эффективности использования сорбционных методов очистки [5]. Для сорбционной очистки применяются различные отходы на основе органического и минерального сырья. Однако такие сорбенты, в основном, относятся к числу сорбентов одноразового

**Ю.Н. Кахраманлы\***,

кандидат технических наук, доцент химико-технологического факультета, Азербайджанская государственная нефтяная академия

**Н.Т. Алиева,**

кандидат технических наук, доцент химико-технологического факультета, Азербайджанская государственная нефтяная академия



использования и сжигаются в печи после сбора нефти. С нашей точки зрения сорбенты должны использоваться подобно микроконтейнерам. Сорбированная с поверхности воды нефть в результате центрифугирования отделяется от сорбента и поступает в емкость, а сорбент вновь возвращается в рецикл. И, чем больше кратность регенерации, тем выше технологическая и экономическая эффективность использования данного сорбента [6, 7].

Исходя из вышеизложенного, в данной работе приводятся результаты исследования кинетических закономерностей сорбции пенополимерных сорбентов на основе полиамида (ПА), устанавливается влияние объемной массы и макроструктуры сорбента на его сорбционную емкость по нефти и различным нефтепродуктам.

\* Адрес для корреспонденции: [ibush@rambler.ru](mailto:ibush@rambler.ru)

## Материалы и методы исследования

**В** качестве объекта исследования использовали вторичный полиамид марки ПА-6 с показателем текучести расплава, равным 2.2 г/10мин. В состав ПА-6 вводили газообразователь – азодикарбонамид (АКА), который в процессе перемешивания в расплаве разлагался с выделением газа-азота, вспенивающего расплавленную полимерную массу. Для сшивания полимерной основы в состав композиции вводили пероксид дикумила. С целью повышения гидрофобности пенополимера в его состав вводили битум нефтяной в количестве 3-5 % масс. Смешение производили в шнековом цилиндре литейной машины. В результате перемешивания в шнековом цилиндре с предварительной пластикацией полимерная композиция, представляющая собой сшитый, вспененный и гидрофобный материал, выдавливался через сопло с образованием стренгов, которые затем подвергались гранулированию. Полученные гранулы представляли собой полуфабрикат, который далее подвергался прессованию в прессформе при температуре 513 К с образованием пенополимеров с объемной массой, в пределах 25–500 кг/м<sup>3</sup>. С целью удобства дальнейшего проведения экспериментов по изучению сорбционных особенностей пенополиамида (ППА), полученные прессованные образцы вновь подвергались грануляции.

В качестве сорбата использовали:

- ◆ Бинагадинскую нефть Апшеронского полуострова – плотность 851 кг/м<sup>3</sup> при 293 К, кинематическая вязкость 5,50 сст при 323 К, температура вспышки 433 К.

- ◆ Дизельное топливо – плотность 930 кг/м<sup>3</sup> при 293 К, кинематическая вязкость  $19 \times 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с при 323 К, температура вспышки 340 К.

- ◆ Компрессорное масло марки К-19 – кинематическая вязкость 18,0 при 373 К, коксуетность, не более 0.5 %, массовая доля золы не более 0,01 %, температура вспышки не ниже 518 К, температура застывания, не выше 268 К.

- ◆ Трансформаторное масло марки Т-1500 – кинематическая вязкость 8,0 сст при 323 К, кислотное число температура застывания не выше 228 К.

- ◆ Объемную массу (кажущуюся плотность) сорбента определяли, как отношение массы полимера на его геометрический объем. Размеры ячеек и пор в сорбенте определяли с помощью оптического микроскопа.

Сорбция проводилась следующим образом: на поверхность воды, содержащую пленку нефти или нефтепродукта толщиной до 2 мм вводили заранее взвешенные гранулы сорбента размером 5-7 мм. Через определенные промежутки времени сорбент изымался и взвешивался на аналитических весах. По разности весов до и после сорбции определяли количество сорбированного сорбата и сорбционную емкость. Сорбционную емкость определяли из отношения поглощенной нефти (или нефтепродукта) на исходный вес сорбента.

Для определения кратности регенерации образцы сорбента после сорбции центрифугировали, взвешивали, определяли сорбционную емкость и снова использовали в процессе сорбции. Этот процесс многократно повторялся.



## Результаты и их обсуждение

В процессе получения и использования пенополимерных сорбентов необходимо придерживаться 5-ти основных критериев, предопределяющих их эффективность: 1 – высокая сорбционная емкость по нефти и нефтепродуктам; 2 – плавучесть; 3 – гидрофобность; 3 – способность к многократной регенерации; 4 – технологичность процесса распыления и сбора пенополимерных сорбентов с водной поверхности; 5 – экологическая безопасность их утилизации. Безусловно, сорбенты, удовлетворяющие вышеназванным критериям, можно отнести к числу наиболее перспективных материалов, предназначенных для применения при аварийных разливах на водной поверхности. На примере пенополиамида (ППА) рассмотрим закономерность изменения сорбционной емкости сорбентов на его основе в зависимости от объемной массы и морфологических особенностей макроструктуры. Следует отметить, что ППА представляет собой сорбент с закрытоячеис-

### Ключевые слова:

пенополимерный сорбент, объемная масса, сорбционная емкость, макроструктура

той макроструктурой. При этом сам процесс сорбции преимущественно протекает в ячейках, расположенных ближе к поверхности гранул сорбента. Ячеистую макроструктуру сорбента можно охарактеризовать следующим образом: часть ячеек выполняет функцию микроконтейнера нефти, а другая часть закрытых ячеек подобно поплавку способствует сохранению плавучести сорбента.

В табл. 1 представлены результаты исследования влияния объемной массы и времени экспозиции на сорбционную емкость ППА по нефти и нефтепродуктам.

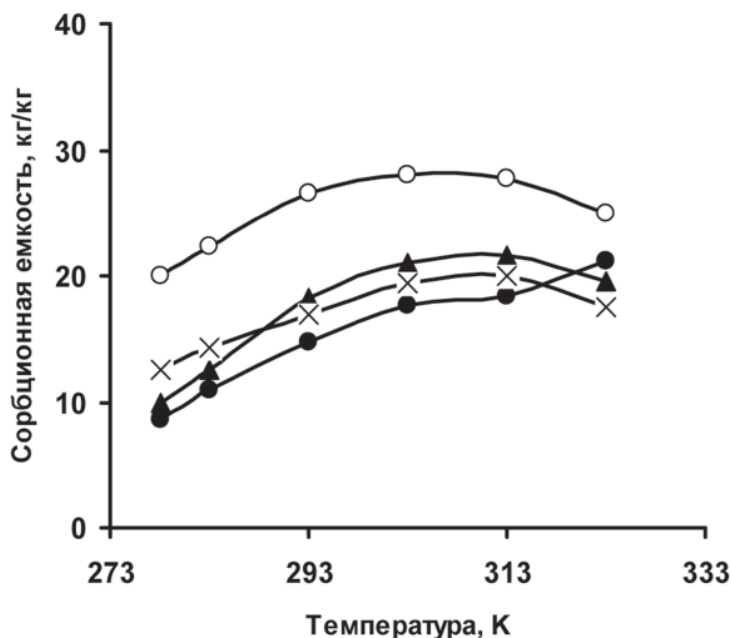
Анализируя данные, приведенные в этой таблице, можно установить, что максимальная сорбционная емкость по нефти наблюдается на сорбентах с минимальным значением объемной массы, равной 25 кг/м<sup>3</sup>. По мере увеличения объемной массы сорбента его сорбционная емкость существенно снижается. Объясняется это тем, что у сорбентов с минимальным значением объемной массы макроструктура характеризуется сравнительно большими значениями диаметра ячеек, порядка 0,8–1,0 мм. Чем больше диаметр ячеек, тем легче происходит миграция нефти в полимерный объем в единицу времени, следствием чего являются высокие показатели сорбционной емкости. Характерно, что независимо от объемной массы сорбента, сорбция наиболее интенсивно протекает в первые часы и практически через 24 ч сорбционная емкость стабилизируется. Наибольшая скорость сорбции нефти достигается на сорбентах с объемной массой равной 25 кг/м<sup>3</sup>.

В случае сорбции дизельного топлива максимальная сорбция достигается, наоборот, на сорбентах с относительно большой объемной массой, равной 500 кг/м<sup>3</sup>. По мере снижения объемной массы сорбента от 500 до 25 кг/м<sup>3</sup> сорбционная емкость по дизельному топливу резко снижается. Диаметр ячеек в сорбентах с объемной массой 500 кг/м<sup>3</sup> составляет 0,02-0,05 мм. Таким образом, в данном случае мы наблюдаем эффект совершенно противоположный сорбции нефти. Это обстоятельство однозначно свидетельствует о том, что не только тип сорбата, но и макроструктура сорбента может существенно влиять на сорбционные процессы, происходящие в микропористом объеме пенополимера. В ранее опубликованных работах [6-8] нами было показано, что снижение сорбционной емкости дизельного топлива на сорбентах с минимальным значением объемной массы (50-65 кг/м<sup>3</sup>) связано с тем, что удерживающая способность дизельного топлива в ячейках с диаметром 0,8-1,0 мм значительно ниже, чем в образцах с диаметром 0,02-

Таблица 1

Влияние объемной массы и времени экспозиции сорбентов на основе ППА на их сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам. Температура 293 К

Объемная масса, кг/м <sup>3</sup>	Время экспозиции, час	Сорбционная емкость, кг/кг			
		нефть	Дизельное топливо	Компрессорное масло	Трансформаторное масло
25	5	20,0	4,1	1,5	10,1
	10	24,5	5,0	12,7	12,3
	24	26,0	5,8	13,0	12,9
	48	27,5	6,0	13,2	13,1
	72	28,2	6,0	13,0	13,2
	96	28,0	5,8	13,4	13,2
170	5	9,0	6,8	11,0	12,0
	10	13,8	9,2	12,9	13,2
	24	14,5	10,0	13,8	14,0
	48	15,7	11,1	14,7	15,0
	72	16,2	11,2	16,5	16,1
	96	16,4	11,2	16,9	16,0
290	5	4,3	8,5	13,0	12,8
	10	6,8	10,1	15,5	15,7
	24	7,0	13,2	18,1	17,0
	48	8,1	13,5	18,0	17,5
	72	9,0	14,0	18,3	18,0
	96	9,4	14,4	18,4	18,3
500	5	3,0	11,0	10,2	8,0
	10	4,8	12,8	11,0	11,5
	24	5,0	14,4	11,6	12,8
	48	5,6	16,0	12,2	13,2
	72	6,0	17,6	13,0	13,3
	96	6,2	18,3	13,0	13,5



**Рис. 1.** Влияние температуры среды и типа сорбата (нефть – о; дизельное топливо – ●; компрессорное масло – ▲; трансформаторное масло – ×) на сорбционную емкость ППА с различной объемной массой: о – 25 кг/м<sup>3</sup>; ● – 500 кг/м<sup>3</sup>; ▲ и × – 290 кг/м<sup>3</sup>.

0,05 мм. Последнее обстоятельство объясняется тем, что в больших по размеру ячейках энергия межмолекулярного взаимодействия между молекулами дизельного топлива выше, чем между молекулами сорбента и сорбата. Подобный эффект наблюдался нами на различных типах пенополимерных сорбентов, что однозначно свидетельствовало о существовании характерной для дизельного топлива закономерности сорбции в зависимости от объемной массы образца [6-8].

Согласно данным, приведенным в табл. 1, можно установить, что в случае компрессорного и трансформаторного масел максимальный сорбционный эффект наблюдается только, на сорбентах с объемной массой, равной 290 кг/м<sup>3</sup>. Полученные результаты исследований позволяют считать, что сорбция нефти и нефтепродуктов протекает селективно с максимальной сорбцией на сорбентах с определенной объемной массой.

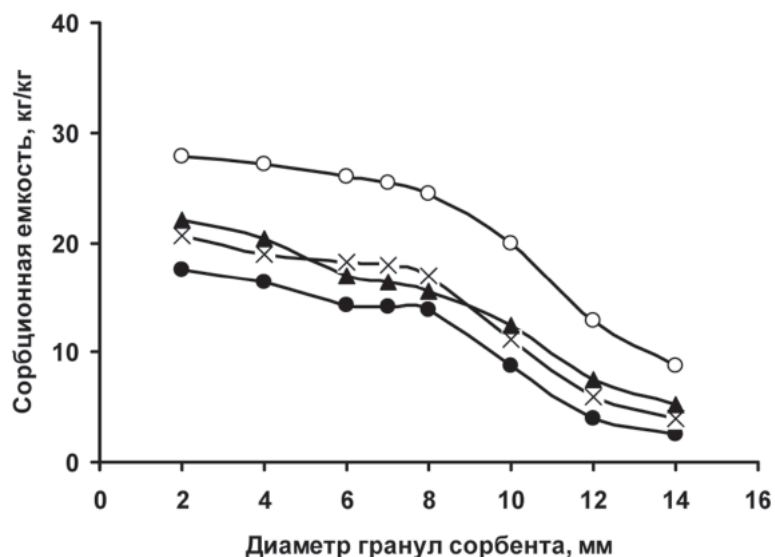
Одним из важных факторов, влияющих на сорбционную емкость сорбентов, является температура окружающей среды, результаты исследования которых представлены на рис. 1.

В качестве объекта исследования использовали сорбенты, на которых были получены максимальные значения сорбционной емкости по нефти и нефтепродуктам. В случае нефти это сорбент с объемной массой 25 кг/м<sup>3</sup>, дизельного топлива – сорбент с объемной массой 500 кг/м<sup>3</sup> и масел – сорбент с объемной массой 290 кг/м<sup>3</sup>. Как видно из этого рисунка,

практически для всех сорбатов (за исключением дизельного топлива) максимальные значения сорбционной емкости наблюдаются при 313 К. Дальнейшее увеличение температуры среды приводит к резкому снижению сорбционной емкости. Есть основание полагать, что при относительно высоких температурах (свыше 313 К) наблюдается существенное снижение вязкости сорбата, которая способствует уменьшению его удерживающей способности в ячейках сорбента. В результате этого часть сорбата вытекает из ячеек сорбента, способствуя снижению сорбционной способности сорбента в ячейках. Ввиду сравнительно небольшого диаметра капилляров в макроструктуре сорбента с объемной массой 500 кг/м<sup>3</sup>, повышение температуры, наоборот, способствует более глубокому проникновению дизельного топлива в полимерный объем, сопровождаемому повышением сорбционной емкости (рис. 1, кривая 2).

Нами было установлено также, что сорбционная емкость в определенной мере зависит от размера гранул сорбента. В качестве объекта исследования использовали те же образцы, что и представленные на предыдущем рисунке. Как видно из рис. 2, с увеличением диаметра гранул от 2 до 14 мм происходит закономерное изменение сорбционной емкости сорбентов.

Сравнительно резкое снижение сорбционной емкости у образцов с размером более 7 мм в процессе сорбции нефти и нефтепродуктов объясняется тем, что сорбция протекает преимущественно в поверхностных слоях сорбента. По мере увеличения диаметра сорбента



**Рис. 2.** Влияние диаметра гранул сорбента и типа сорбата (нефть – о; дизельное топливо – ●; компрессорное масло – ×; трансформаторное масло – ▲) на сорбционную емкость ППА с различной объемной массой: о – 25 кг/м<sup>3</sup>; ● – 500 кг/м<sup>3</sup>; × и ▲ – 290 кг/м<sup>3</sup>.

возрастает количество недоступных для диффузии сорбата ячеек, расположенных в глубинных участках, в результате чего наблюдается существенное снижение сорбционной емкости. В то же время, несмотря на относительно высокие значения сорбционной емкости у образцов, имеющих размеры сорбента в пределах 2-3 мм, их применение с технологической точки зрения оказалось нецелесообразным. Это объясняется тем, что при относительно небольших размерах сорбента содержание закрытых ячеек сводится практически до нуля, вследствие чего частицы сорбента теряют плавучесть и утапливаются в водно-нефтяной среде, создавая технологические трудности с их распылением и сбором с водной поверхности.

Другим немаловажным фактором, определяющим эффективность использования сорбента, является способность сорбента к многократной регенерации. Изучение этого вопроса связано, прежде всего, с необходимостью выявления предельных возможностей сорбента, которые в целом характеризуют его эксплуатационные свойства. В *табл. 2* приводятся результаты исследования влияния кратности регенерации сорбентов на их сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам.

**Таблица 2**

Влияние кратности регенерации на сорбционную емкость сорбентов на основе ППА с различной объемной массой. Температура опыта 293 К. Время экспозиции 5 ч

Объемная масса, кг/м <sup>3</sup>	Кратность регенерации	Сорбционная емкость, кг/кг			
		Нефть	Дизельное топливо	Компрессорное масло	Трансформаторное масло
25	0	20,0	4,1	10,5	10,1
	5	18,4	3,9	10,0	9,8
	10	17,2	3,6	9,8	9,5
	20	15,3	3,5	9,5	9,0
170	0	9,0	6,8	11,0	12,0
	5	8,6	6,6	10,6	11,7
	10	7,8	6,5	10,2	11,4
	20	7,6	6,3	10,1	11,0
290	0	4,3	8,5	13,0	12,8
	5	4,0	8,3	12,6	12,4
	10	3,8	8,0	12,0	12,0
	20	3,6	7,8	11,8	11,7
500	0	3,0	11,0	10,2	8,0
	5	2,8	10,7	9,8	7,8
	10	2,6	10,4	9,5	7,4
	20	2,5	10,1	9,2	7,2

Анализируя данные *табл. 2* можно установить, что независимо от типа сорбента и сорбата, 20-ти кратная регенерация приводит лишь к незначительному изменению сорбционной емкости. В наибольшей степени снижение сорбционной емкости сорбентов ППА наблюдается в процессе сорбции нефти. По-видимому, это обстоятельство связано с тем, что нефть в своем составе содержит различные механические примеси и взвеси, которые способствуют закупориванию ячеек. После регенерации часть этих примесей все же остается в ячейках сорбента в виде микрочастиц. В наибольшей степени снижение сорбционной емкости наблюдается в процессе сорбции нефти на образцах с объемной массой, равной 25 кг/м<sup>3</sup>.

Поскольку, нефтепродукты являются продуктами переработки, они в своем составе практически не содержат какие-либо механические примеси, существенно засоряющие ячейки сорбентов. Так, например, для нефти, дизельного топлива, компрессорного и трансформаторного масел максимальное снижение сорбционной емкости сорбента после 20-ти кратной регенерации, соответственно, равно 23,5, 14,6, 9,5 и 10,9 %.

Полученные данные свидетельствуют о возможности дальнейшего использования сорбентов в процессе сбора нефти и нефтепродуктов. Преимущество сорбентов многократного использования весьма огромно. Так, например, судя по данным *табл. 2*, для сорбции нефти сорбентами с объемной массой, равной 25 кг/м<sup>3</sup>, и со средней сорбционной емкостью 17,7 кг/кг, 20-ти кратная регенерация позволит с помощью 1 кг этого сорбента сорбировать, в общей сложности, ориентировочно 354 кг нефти. Это обстоятельство имеет чрезвычайно важное значение, так как однозначно свидетельствует о больших сорбционных и эксплуатационных возможностях пенополимерных сорбентов, обладающих достаточно надежными эксплуатационными характеристиками: высокой сорбционной емкостью, плавучестью, гидрофобностью и способностью к многократной регенерации.

### Заключение

**П**редставленные результаты исследований еще раз свидетельствуют о том, что в отличие от обычных минеральных и органических сорбентов, пенополимерные сорбенты более мобильны в эксплуатации и позволяют их использовать для широкого набора нефтепродуктов. Кроме того, гидрофобность рассматриваемых сорбентов на

основе ППА способствует проявлению достаточно высокой селективности в процессе сбора нефти и нефтепродуктов на водной поверхности. Учитывая результаты наших ранних исследований, проведенных на других пенополимерных сорбентах [6-8], мы все более убеждаемся в том, что в процессе ликвидации аварийных разливов необходимо подбирать сорбенты с учетом не только типа нефти и нефтепродуктов, но и морфологических особенностей сорбентов и их объемной массы.

### *Литература*

1. Госсен Л.П. Экологические проблемы нефтегазового комплекса / Л.П. Госсен, Л.М. Величкина // Нефтехимия, 2006. Т. 46. № 2. С. 83-88.
2. Гольдберг В.М. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия / В.М. Гольдберг, В.П. Зверев, А.И. Арбузов. М.:Недра, 2001. 150 с.
3. Миронов А. Нефть в море: трагедия века// Химия и жизнь, 1992. № 3. С. 34-39.
4. Паренаго О.П. Экологические проблемы химии нефти / О.П. Паренаго, С.Л. Давыдова // Нефтехимия, 1999. Т. 39. № 1. С.3-13.

5. Хлесткин Р.Н. Технологии сбора нефти с места аварийного разлива при помощи макропористого технического углерода / Р.Н. Хлесткин, Н.А.Самойлов, М.И.Осипов. // Экологическая и промышленная безопасность, 2005. № 11. С.111-113.
6. Кахраманлы Ю.Н. Исследование влияния кажущейся плотности и кратности регенерации полимерного сорбента на его сорбционную емкость // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2009. Т.10. № 3-4. С.299-304.
7. Кахраманлы Ю.Н. Исследование влияния кратности регенерации и плотности пенополимерных сорбентов на основе ударопрочного полистирола на их сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, 2010. № 1. С. 30-35.
8. Кахраманов Н.Т. Сорбция нефти и нефтепродуктов с водной поверхности пенополимерными сорбентами на основе полиэтилена / Н.Т. Кахраманов, Э.Ю. Гусейнов, Н.А. Салимова, Ю.Н. Кахраманлы // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, 2010. № 2. С. 29-32..



Yu.N. Kahramanly, N.T.Alieva

## POLYAMIDE FOAM ADSORBENT FOR WATER SURFACE PURIFICATION FROM OILS

**D**ependence between volume weight and morphological traits of polymer foam adsorbents based on polyamide and their adsorptive capacity has been determined.

Polyamide foam adsorbent was shown to have high adsorptive capacity and regeneration, buoyancy and hydropathy.

**Key words:** polymer foam, volume weight, sorptive capacity, macrostructure