

КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕНОПОЛИМЕРНЫХ НЕФТЯНЫХ СОРБЕНТОВ

На основании проведенных систематических исследований по сорбции нефти и нефтепродуктов с водной и грунтовой поверхности впервые дана классификация пенополимерных сорбентов по 14 основным признакам.

Рассмотрены их отличительные особенности по макроструктуре, объемной массе (кажущейся плотности), сорбционной емкости и методам получения.

Введение

Состояние проблемы. Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов на территории нефтедобывающих и транзитных стран стало обычным явлением, в результате которого все масштабнее становятся проблемы комплексного подхода к проведению мероприятий по очистке загрязненной водной или грунтовой поверхности. В этой связи предпринимаются различные механические, биологические и физико-химические методы очистки водной и грунтовой поверхности от нефти и нефтепродуктов. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Поэтому применительно к различным условиям ликвидации аварийных разливов может оказаться предпочтительным использование того или иного метода очистки. И чем больше будет набор вариантов по локализации и ликвидации аварийных разливов, тем больше будет возможностей для выбора метода очистки загрязненных участков. За последние годы значительно повысился интерес ученых и специалистов к разработке и использованию различных типов минеральных и синтетических сорбентов, а также весьма дешевых растительных отходов. Среди синтетических сорбентов наибольший интерес стали привлекать пенополимерные сорбенты (ПС). Их преимущество, на наш взгляд, достаточно очевидно и объясняется это прежде всего тем, что они изготавливаются, как правило, из вторичного полимерного сырья и обладают хорошими сорбционными характеристиками.

Ю.Н. Кахраманлы*,
кандидат технических
наук, доцент
химико-
технологического
факультета,
Азербайджанская
государственная
нефтяная академия

Решение проблемы. На основании проведенных нами систематических исследований по получению и изучению ПС можно констатировать, что эти материалы представляют собой гетерогенные дисперсные системы, состоящие из твердых и газообразных фаз, т.е. это двухфазные системы, сформированные из полимерной матрицы и относительно равномерно диспергированной в ней газовой фазы. Нами установлено, что объемная масса вспененных полимеров, полученных методом экструзии, регулируется в диапазоне от 15 до 800 кг/м³ с размером ячейки от 0,01 до 2 мм [1].

На базе целого ряда индивидуальных полимеров и их смесей нами было доказано, что номенклатура и сорбционные свойства ПС, полученных на их основе, весьма разнообразны [2-8]. Принимая во внимание, что до настоящего времени отсутствовали подобные обширные и углубленные систематические исследования по оценке сорбционных характеристик ПС, то должно быть понятным, насколько важно было провести их классификацию с учетом ряда факторов и обстоятельств, обуславливающих их разнообразие. При этом ПС не может быть классифицирован, как обычный строительный или упаковочный пеноматериал. В данном случае с учетом его сорбционных особенностей выдвигаются новые требования к пеноматериалу. Во-первых, принимая во внимание, что ПС используются для сорбции нефти и нефтепродуктов, то все они должны быть сшитыми для исключения возможности сильного набухания или растворения в агрессивных средах. Во-вторых, если сорбенты используются для сорбции нефтепродуктов с водной поверхности, то вдобавок к прочим требованиям они должны быть гидрофобными, обладать длительной плавучестью и преимущественно иметь закрытую-

* Адрес для корреспонденции: ibush@rambler.ru

чеистую макроструктуру. Если сорбенты используются для сорбции нефти и нефтепродуктов с твердой поверхности, то они должны обладать пористой структурой.

В ходе проводимых исследований нами было установлено, что сорбционная емкость ПС в значительной степени зависит от их объемной массы, морфологических особенностей макроструктуры, размера крошки, а также температуры окружающей среды и толщины нефтяной пленки. Но с сожалением следует отметить, что серьезные исследования в этом направлении в литературе практически отсутствуют. Объясняется это трудностью регулирования макроструктуры пенополимеров в процессе их переработки методами экструзии, прессования или литья под давлением.

В литературе в виде сводной таблицы приводятся отдельные отрывчатые сведения относительно сорбционных особенностей ряда пено- и порополимеров, которые не представляется возможным сопоставлять друг с другом по той простой причине, что отсутствуют данные относительно их объемной массы и диаметра ячеек макроструктуры [9-12]. Отсутствие возможности проведения сопоставительного анализа данных по сорбции пенополимерных, минеральных и других сорбентов в совокупности не позволяли прийти к разработке цельных теоретических подходов, касающихся интерпретации механизма и кинетических закономерностей сорбции. Весьма ограничены исследования по учету одновременного влияния на сорбционную емкость множества таких факторов, как температура среды, толщина нефтяного слоя, размер крошки, объемная масса ПС и морфологические особенности его макроструктуры.

Результаты и их обсуждение

В литературе имеются примеры обобщенной классификации сорбентов неорганической и органической природы, из растительных и синтетических материалов в единую схему [13-15]. Они содержат некоторые общие подходы, но имеются и существенные различия при оценке качественных и эксплуатационных свойств сорбентов. Так, например, в отличие от растительных и минеральных сорбентов в ПС должны приниматься во внимание такие качественные характеристики, как объемная масса и макроструктура, которые играют весьма существенную роль при оценке эффективности их использования. Такой обобщенный подход к классификации всех типов сорбентов не поз-

воляет проводить квалифицированный сопоставительный анализ, не раскрывает основной сути используемых материалов и не позволяет делать какие-либо выводы по конкретным направлениям их использования. Поэтому считаем, что будет правильно рассматривать ПС отдельно, классифицируя их по следующим *основным признакам*:

1. по назначению;
2. по составу исходного сырья;
3. по форме и внешнему виду;
4. по специальным свойствам;
5. по дисперсности;
6. по методу формования;
7. по характеру смачивания;
8. по плавучести;
9. по макроструктуре;
10. по объемной массе;
11. по жесткости;
12. по сорбционной емкости;
13. по кратности регенерации;
14. по преимущественному способу утилизации.

По назначению пенополимеры подразделяются на 4 типа:

- ◆ наносимые на водную поверхность для удаления нефтезагрязнений;
- ◆ наносимые на твердую поверхность для удаления нефтезагрязнений;
- ◆ загружаемые в фильтры для удаления объемных загрязнений воды;
- ◆ для изготовления боновых заграждений, предназначенных для локализации и ликвидации аварийных разливов на водной поверхности.

Разделение ПС на 4 типа по областям применения вполне обосновано и заключается в том, что первый тип гидрофобизированных сорбентов предназначен, в основном, для очистки нефтезагрязненной водной поверхности и используется преимущественно в виде крошки или гранул. При этом сорбенты характеризуются закрытоячеистой макроструктурой для обеспечения их длительной плавучести.

Для очистки загрязненной твердой поверхности (почва, грунт, бетон) используют, в основном, второй тип ПС – в виде матов, рулона, а при необходимости и крошки. При этом макроструктура сорбентов отличается, преимущественно, порозностью.

Весьма эффективно пенополимерные материалы используются в виде крошки и гранул в специальных фильтрах различных конструкций для объемной очистки нефтесодержащих сточных вод нефтеперерабатывающих заводов и т.д.

И, наконец, известно использование пеноматериалов в качестве бонов, обеспечивающих локализацию нефтяных разливов на водной

поверхности. При этом боны могут быть совершенно различных конструкций и одновременно использоваться для сбора нефти и нефтепродуктов.

По составу исходного сырья ПС могут быть на основе:

- индивидуальных полимеров;
- смесей полимеров;
- наполненных пенополимерных композитов.

По форме и внешнему виду пеноматериалы подразделяются на штучные изделия (рулоны, маты, боны), а также на гранулы (крошки).

По специальным свойствам пенополимеры подразделяются:

- на магнитные;
- содержащие гидрофобизаторы;
- содержащие бактериальные культуры для биоразложения углеводородов.

Разработка и использование магнитных сорбентов начаты сравнительно недавно и предназначены исключительно для применения в труднодоступных местах, которые далее извлекаются из очищенной поверхности специальными магнитными ловушками.

Гидрофобизированные ПС применяются исключительно для очистки водной поверхности. При этом введение в состав сорбента битума или нефтяного масла повышает его водоотталкивающие свойства и селективность сорбции по нефти и нефтепродуктам.

Использование ПС, содержащих в своих ячейках и порах иммобилизованные нефтеокисляющие бактерии, способствует ускорению разложения нефтепродуктов в почве до простейших соединений.

По дисперсности подразделяются на:

- мелкодисперсные порошки;
- крупнодисперсные – крошка, гранулы, хлопья.

Мелкодисперсные порошки в основном применяются в качестве сорбентов в хроматографии для сорбции паров и газов. Крупнодисперсные – преимущественно для сорбции нефти и нефтепродуктов на загрязненных участках.

По методу формования на:

- экструзионные;
- прессованные;
- литые.

По характеру смачивания подразделяются на:

- гидрофильные;
- гидрофобные;

Гидрофильные сорбенты хорошо зарекомендовали себя при проведении исследований по сорбции тяжелых металлов из водного пространства [16]. В этом случае, наоборот, требуется, чтобы вода с растворенными тяжелыми металлами легко диффундировала в полимерный объем.

Ключевые слова:

пенополимерный сорбент, объемная масса, сорбционная емкость, макроструктура

В состав гидрофобных сорбентов входит гидрофобизатор, что способствует небольшому содержанию воды (3-5 % масс) в сорбированной нефти.

По плавучести:

- высокой плавучести (более 100 ч);
- ограниченной плавучести (2- 100 ч);
- низкой плавучести (до 2 ч).

На водной поверхности, как правило, используют сорбенты, обладающие высокой плавучестью, достаточной для осуществления всех операций по сорбции, сбору, регенерации и повторному использованию. При этом плавучесть определяется содержанием закрытых ячеек в макроструктуре сорбента, которые подобно поплавку удерживают его на поверхности воды. Важно также, чтобы после регенерации эти закрытые ячейки не разрушились и продолжали выполнять свою функцию по обеспечению плавучести сорбента.

По макроструктуре различают:

- поропласты;
- пенопласты.

Поропласты характеризуются сквозными порами, типа поролон, а пенопласты имеют закрытоячеистую структуру, придающую материалу плавучесть, жесткость и прочность. Пенопласты используются преимущественно на водной поверхности, а поропласты на твердой поверхности.

По объемной массе ПС подразделяются на:

- легкие;
- средние;
- тяжелые.

Легкие ПС характеризуются объемной массой в пределах 15-80 кг/м³, средние свыше 80 до 350 кг/м³, а тяжелые свыше 350 кг/м³. Нами установлено, что высокая сорбция нефти и мазута достигается преимущественно на легких ПС, нефтяных масел – на средних, а дизельного топлива и бензина – на тяжелых ПС.

По жесткости ПС подразделяются на:

- мягкие, которые изготавливаются на базе вспененных резин и различных эластомеров;
- полужесткие изготавливаются на основе эластопластов. При этом жесткость этого материала можно регулировать варьированием соотношения термопласт-эластомер в составе композиции;
- жесткие с ячеистой макроструктурой получают, как правило, на основе термопластичных аморфных и кристаллических полимеров.

По сорбционной емкости на водной поверхности различают сорбенты:

- с низкой сорбционной способностью, ниже 5 кг/м³.
- со средней сорбционной емкостью, 5–15 кг/м³;

◆ с высокой сорбционной способностью, свыше 15 кг/кг.

Как отмечалось выше, сорбционная емкость сорбента зависит от множества факторов – типа сорбата, объемной массы сорбента, температуры среды, толщины нефтяного слоя, размера крошки. Поэтому для сопоставительного анализа свойств и оценки максимально возможной сорбционной емкости того или иного сорбента эксперименты необходимо проводить в идентичных условиях: комнатной температуре (298 К), толщине пленки нефти 1 мм, размере крошки 5–10 мм. По кратности регенерации различают сорбенты:

- ◆ одноразового использования;
- ◆ многократного использования.

Из сорбентов многократного использования сорбат удаляют 3 методами:

- ◆ в процессе отжима на центрифуге (гранулы, крошки) или отжимных валках (маты и листовые поролон);
- ◆ в результате термической отгонки;
- ◆ отмывкой растворителями.

Первый метод широко используется в процессе регенерации ПС. Второй и третий метод используют в том случае, когда использование метода центрифугирования для регенерации сорбента не представляется возможным. Кроме того, использование высокой температуры для выпаривания нефтепродуктов не всегда приемлемо для ПС, которые, как известно, имеют относительно низкую температуру плавления.

Третий метод с использованием растворителей для отмывки сорбата из сорбента является дорогостоящим и не оправдывающим расходы на выделение сорбата.

По преимущественному способу утилизации отработанные ПС:

- ◆ используют в качестве добавок к асфальту или битумным композициям;
- ◆ сжигают в печах при высокой температуре, свыше 1273 К;
- ◆ отправляют на свалку или захоронение.

Безусловно, все сорбенты после длительного и многократного использования должны каким-то образом подвергаться утилизации. Использование их в качестве добавок к дорожному битуму в строительных работах весьма эффективно. Но для специалистов по дорожным работам и кровельным битумным покрытиям использование отработанных сорбентов в качестве добавок к дорожному битуму не представляет особого интереса, так как они не рискуют что-либо менять в своей стандартной технологии. Кроме того, несовершенство нормативно-правовой базы и стандартов, позволяющих в определенных пропорциях использовать отработанный

сорбент в битумной композиции, еще более затрудняет возможность их утилизации этим способом [13-15].

Наиболее часто используемым способом является сжигание отработанных сорбентов в топках при высокой температуре (1273 К) в результате, которого можно исключить образование токсичных продуктов неполного окисления высокомолекулярных органических составляющих полимерных сорбентов.

Третий вариант утилизации отработанных сорбентов путем захоронения в специальных полигонах применяется в тех случаях, когда не представляется возможным использовать первые два варианта.

Заключение

Таким образом, классификация нефтесобирающих сорбентов дает возможность подбора и использования пенополимерных материалов. Становится очевидным, что сорбенты должны изготавливаться в соответствии с назначением. Только в этом случае можно говорить о гарантированной и до конца продуманной схеме проведения комплекса мероприятий по локализации и очистке нефтезагрязненной поверхности.

Литература:

1. Кахраманлы Ю.Н. Исследование влияния технологических параметров экструзии на макроструктуру пенополимеров / Ю.Н. Кахраманлы, М.Ю. Алыев, Л.А. Юзбашева, М.Р. Пашаев // Азербайджанский химический журнал, 2010. № 3. С. 102-107.
2. Кахраманлы Ю.Н. Однокомпонентные интегральные пенополимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с водной поверхности // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2010. № 3. С. 38-43.
3. Кахраманлы Ю.Н. Современные пенополимерные сорбенты для очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов // Вода: химия и экология. 2010. № 12. С. 35-40.
4. Кахраманлы Ю.Н. Исследование процесса сорбции нефти и нефтепродуктов с водной поверхности сорбентами на основе пенополистирола // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 5. С. 392 – 396.
5. Кахраманлы Ю.Н. Сорбционные характеристики сорбентов на основе пенополивинилхлорида / Ю.Н. Кахраманлы, Р.Ш. Гаджиева // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 6. С. 36-40.

6. Кахраманлы Ю.Н. Особенности сорбции нефтепродуктов пенополимерными сорбентами на основе смеси ПЭ с АБС-пластиками // Вода: химия и экология. 2012. № 1. С. 65-70.
7. Кахраманлы Ю.Н. Закономерности сорбции нефти и нефтепродуктов пенополимерными сорбентами на основе смеси полипропилена и СКЭПТ / Ю.Н. Кахраманлы, А.Г. Азизов, Э.А. Ахундов, С.А. Мустафаев // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2011. № 3. С. 25-29.
8. Кахраманлы Ю.Н. Пенополиуретан – сорбент для очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов / Ю.Н. Кахраманлы, Л.Н. Юзбашева, Г.М. Фараджев // Азербайджанский химический журнал. 2011. № 2. С. 67-72.
9. Сироткина Е.Е. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Е.Е. Сироткина, Л.Ю. Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 359-377.
10. Ануфриева Н.М. Исследование пенополиуретана как средства удаления нефти с поверхности водоемов / Н.М. Ануфриева, М.П. Нестерова // Водные ресурсы. 1976. № 4. С. 149-154.
11. Веприкова Е.В. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей / Е.В. Веприкова, Е.А. Терещенко, Н.В. Чесноков, М.Л. Щипко, Б.Н. Кузнецов // J. Federal University. Chemistry. 2010. № 3. P. 285-304.
12. Консейсао А.А. Применение сорбента «Dulromabsorb» для сбора нефтепродуктов с мест аварийных разливов / А.А. Консейсао, Н.А. Самойлов, Р.Н. Хлесткин // Экологическая и промышленная безопасность. 2006. № 12. С. 140-143.
13. Аренс В.Ж. Очистка окружающей среды от углеводородных загрязнений / В.Ж. Аренс, А.З. Саушин, О.М. Гридин. А.О. Гридин. М., РАЕН, Интербук. 1999. 240 с.
14. Аренс В.Ж. Нефтяные загрязнения: как решить проблему / В.Ж. Аренс, О.М. Гридин, А.Л. Яншин // Экология и промышленность России. Сентябрь 1999. С. 33-36.
15. Гридин О.М. Как выбирать нефтяные сорбенты // Экология и промышленность России. Декабрь 1999. С. 28-33.
16. Кахраманов Н.Т. Использование пеноматериалов для очистки воды от тяжелых металлов. Проблемы и решения / Н.Т. Кахраманов, Р.Ш. Гаджиева // Материалы 12-ой междунар. науч.-практич. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». С.-Петербург: Изд-во Политехнич. университета 2011. Т. 1. С. 282-284.



Yu.N. Kahramanly

CLASSIFICATION OF FOAM-POLYMER OIL SORBENTS

On the basis of systematic studies on the oil sorption from water and soil a classification of foam-polymer oil sorbents to 14 main characters have been presented for

the first time. The features of the macrostructure, the bulk mass (apparent density), the sorption capacity and methods of preparation have been described.

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