

Исследование **УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ** для РЕАБИЛИТАЦИИ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ

Исследованы новые углеродные материалы на основе природного графита в качестве сорбентов для ликвидации нефтяных загрязнений с водной поверхности. Исследованы основные свойства, предъявляемые к сорбентам нефти (полная сорбционная емкость по отношению к нефти и нефтепродуктам, гидрофобность, плавучесть). Изучены процессы регенерации отработанного сорбента. Проведена сравнительная оценка исследуемых материалов с некоторыми сорбентами российского производства.

Введение

Задача ликвидации нефтяных разливов при возрастающей добыче нефти является, несомненно, актуальной на сегодняшний день.

Сложность проблемы заключается не только в ее масштабах, но и в разработке критериев и методов борьбы с этим сложным и непостоянным по своему составу загрязнением. Ликвидация нефтяных загрязнений не обходится без применения различного рода сорбентов [1].

Основные требования, предъявляемые к сорбентам нефти, это, прежде всего, полная сорбционная емкость, гидрофобность, плавучесть. К основным требованиям относят также способность к регенерации отработанного сорбента после сбора загрязнителя или его утилизация, экологичность и доступность сырья.

В качестве объекта исследования выбраны предлагаемые в последние годы для сбора органических жидкостей новые углеродсодержащие материалы на основе интеркалированного терморасширенного графита и его модификации — сорбент терморасширенный графитовый (**СТРГ**) (ТУ 2161-001-05015070-97) и углеродная смесь высоко-реакционной способности (**УСВР**) (ТУ 2166-002-18397015-00).

Для сравнения основных характеристик углеродных материалов нами были из-

учены такие предлагаемые на российском рынке сорбенты, как Лессорб, Новосорб, Униполимер (фенолформальдегидная смола), НЕС, изучалась возможность применения карбонизованной рисовой лузги (**РЛ**).

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

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

Б.А. Темирханов*,

кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химии Ингушского государственного университета

З.Х. Султыгова,

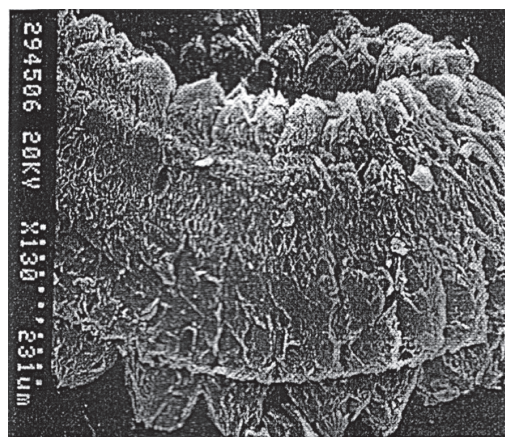
доктор химических наук профессор, зав. кафедрой химии, проректор по науке Ингушского государственного университета

А.Х. Саламов,

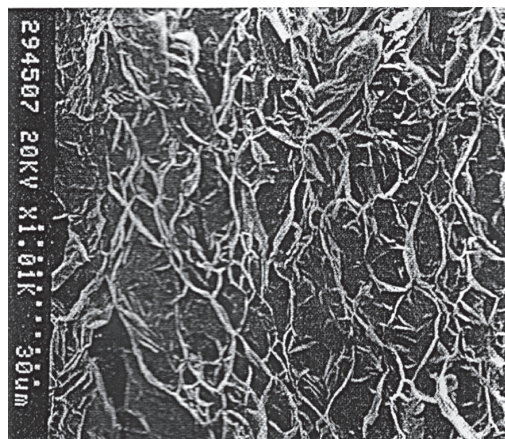
кандидат педагогических наук, доцент кафедры химии Ингушского государственного университета

Р.Д. Арчакова,

кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры химии Ингушского государственного университета



а) Увеличение 130



б) Увеличение 1010

*Адрес для корреспонденции: baga@inbox.ru

Рис. 1. Внешний вид частицы пенографита.

Таблица 1

Физико-химические характеристики различных нефтей

№нефти	Наименование нефти	Плотность, г/см ³	Вязкость, сСт		Содержание S, %	Выход фракции, %	
			при 20°C	при 50°C		н. к., °C	до 300 °C, %
1	Чеченская	0,846	2,1	1,0	0,2	56	74
2	Карабулакская	0,809	2,2	1,0	0,31	56	65
3	Малгобекская	0,928	6,6	2,1	0,29	65	60

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*.

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 (*рис. 1 б*) [5].

Эти удивительные материалы мало изучены в качестве сорбирующих веществ при ликвидации нефтяных разливов. 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, а также их сравнительная оценка с некоторыми коммерческими сорбентами, предлагаемым российским рынком.

Ключевые слова: сорбент, нефть, углерод, сорбционные процессы

Материалы и методы исследования

Целью работы является исследование углеродсодержащих материалов (СТРГ и УСВР) в качестве сорбентов нефти и определение возможности их использования для сбора нефти с водной поверхности.

Ранее установлено, что сорбция нефти и нефтепродуктов различными сорбентами зависит не только от объема пор самих сорбентов, но и от вязкости поглощаемого вещества и длительности контакта [7].

Для изучения сорбционных свойств сорбентов использованы нефти трех видов с различной вязкостью (*табл. 1*), нефтепродукты – бензин марки АИ-76 и дизельное топливо (летнее).

Сорбционная емкость определялась гравиметрически и рассчитывалась как отношение массы поглощенной нефти и нефтепродуктов к массе сорбента и определялась в диапазоне от 5 до 120 мин.

Полученные результаты сорбционной емкости сорбентов по различным нефтям приведены в *табл. 2* (среднее из трех определений).

Результаты исследований (*табл. 2*) показывают, что полная сорбционная емкость

Таблица 2

Сорбционная емкость сорбентов по нефтям различной вязкости

Наименование сорбента	Сорбционная емкость по нефти, г/г														
	5 мин			10 мин			30 мин			60 мин			120 мин		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Новосорб	2,4	2,9	5,6	2,5	3,53	6,2	2,9	4,48	7	3,98	4,7	7,5	4,95	5,7	7,6
НЕС	1,7	2,88	4,8	2,02	2,93	5	2,2	3,20	5,2	2,42	3,7	5,4	3,21	3,7	5,4
Лессорб	6,8	6,58	12,3	7	6,77	12,4	7,4	7,25	12,9	7,8	8,55	13,4	8,5	8,9	14
РЛ	3	4,36	8,6	3,12	4,7	8,6	3,40	4,9	8,8	4,08	5,1	8,8	4,09	5,20	8,8
Униполимер	23,8	29,15	34	26,8	25,5	33,5	26,52	26,8	38	26,77	28,7	33,4	26,50	24	32
УСВР	38,9	48,4	51,5	46,5	51,8	57	47,4	52,1	59,5	50,76	53	66	55,26	59,5	66,6
СТРГ	31,8	36,2	43	34,5	36,8	45,4	36,16	38,5	47	38,14	39	48	41,08	42,6	49,5

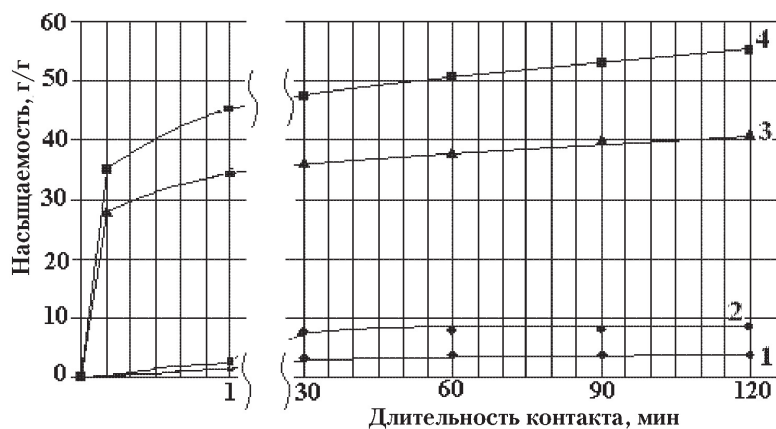


Рис. 2. Зависимость насыщения сорбентов нефтью от длительности контакта.

1 – РЛ; 2 – Лессорб; 3 – СТРГ; 4 – УСВР.

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.

Высокая сорбционная емкость характерна также для сорбента Униполимер, емкость его выше 30 г/г.

Были изучены кинетические зависимости сорбционной емкости некоторых сорбентов (рис. 2).

Сорбенты УСВР и СТРГ насыщаются нефтью за 10 с (быстрая реакция при их контакте с нефтью), в дальнейшем происходит медленное заполнение пространства между

порами в капиллярной структуре сорбентов в течение 120 мин. Впитывание нефти и нефтепродуктов, по нашему мнению, протекает в результате начальной быстро протекающей адсорбционной стадии, при которой нефть и нефтепродукты смачивают поверхность абсорбента, а затем более медленно проникает в пористую структуру и заполняет все имеющиеся пустоты под действием, в основном, капиллярных сил. УСВР и СТРГ являются объемно-пористыми материалами. Общим для них является наличие объемной структуры, а их пористость обусловлена наличием пустот. Макро- и микропоры по отношению к общему объему составляют не более 1% [5].

При определении сорбционной емкости по бензину и дизельному топливу также наблюдается повышение сорбционной емкости с увеличением времени обработки (табл. 3).

Результаты полной сорбционной емкости сорбентов по нефтепродуктам показывают, что при сорбции дизельного топлива показатель поглощения чуть выше, чем в случае с бензином, что подтверждает тот факт, что сорбционная емкость в данном случае зависит не только от объема пор и вязкости поглощаемого вещества, но и от длительности контакта.

Степень очистки зеркала воды сорбентами СТРГ и УСВР, которая достигает 99,9%, определяли после сбора сорбента с нефтью методом экспресс-анализа для количественной оценки содержания нефтепродуктов при их концентрации в воде более 0,2 мг/дм³.

Концентрацию нефти в воде определяли на ИК-спектрофотометре SPECORD M 80 (Карл Цейсс, Германия) в соответствии с методикой [10].

Для проведения очистки водных систем от нефтяных загрязнений необходимо использовать плавучие сорбенты, причем запаса плавучести должно хватать для завершения всех операций по очистке поверхности и сбору отработанного сорбента. Плавучесть определяется, как правило, наличием в сорбенте закрытых пор с заземленным воздухом и необязательно соответствует гидрофобности, т.е. водоотталкивающим свойствам сорбента. Даже самые по своей природе гидрофобные синтетические сорбенты вместе с нефтью впитывают влагу, связанную с пленкой нефти силами межмолекулярного взаимодействия [2].

Плавучесть сорбента определялась в соответствии с методикой [4].

Плавучесть углеродных материалов составляет 100% (после 4 сут испытания на

Таблица 3

Сорбционная емкость сорбентов по дизельному топливу

Виды сорбентов	Сорбционная емкость по дизельному топливу (Летнее), г/г				
	5 мин	10 мин	30 мин	60 мин	120 мин
Новосорб	2,8	3,0	3,7	3,9	4,0
НЕС	2,8	3	3,0	3,0	3,1
Лессорб	6,7	7,6	7,7	8,2	8,2
РЛ	4,4	4,6	4,8	5,0	5,0
Униполимер	32,6	32,7	31	35,5	31,8
УСВР	52	56,5	58	64,8	65
СТРГ	36,3	40	40	40	40
Сорбционная емкость по бензину, г/г					
Новосорб	3,0	3,0	4,0	4,3	4,8
НЕС	1,8	1,8	2,5	2,9	3,2
Лессорб	5,0	6,0	6,0	6,0	6,8
РЛ	2,1	3,3	3,9	3,5	3,8
Униполимер	43,4	41,4	41	42,2	41,6
УСВР	44,5	49,7	50,1	45,5	45,6
СТРГ	31	31,4	32	34,4	35,2

Таблица 4

Плаву́честь сорбентов

Виды сорбентов	Плаву́честь сорбентов, %			
	1 сут.	2 сут.	3 сут.	4 сут.
Новосорб	100	80-90	60-65	20-30
НЕС	100	90-95	60-70	40-50
Лессорб	100	80-90	30-40	0
РЛ	100	60-70	55-60	45-50
Униполимер	100	90	80	50
УСВР	100	100	100	100
СТРГ	100	100	100	100

дно стакана с водой не опустилась ни одна гранула). Столь высокая плаву́честь связана с высокой гидрофобностью поверхности УСВР и СТРГ, а также морфологией (воздух, содержащийся в порах этого материала, не вытесняется водой) (табл. 4).

Авторами [6] показано, что сорбент Униполимер сохраняет 100% плаву́честь, однако по нашим данным (табл. 4) видно, что в течение 4 сут он теряет плаву́честь вплоть до 50%, сорбент с поглощенной водой сохраняется на плаву́ лишь незначительное время.

Кроме того, было замечено, что при сборе нефти с поверхности воды сорбент Униполимер быстрее насыщается водой, чем нефтью, этот вид сорбента не гидрофобен и его применение при ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов неэффективно.

Таким образом, после решения основной экологической задачи – обработки сорбентами загрязненной поверхности и сбору

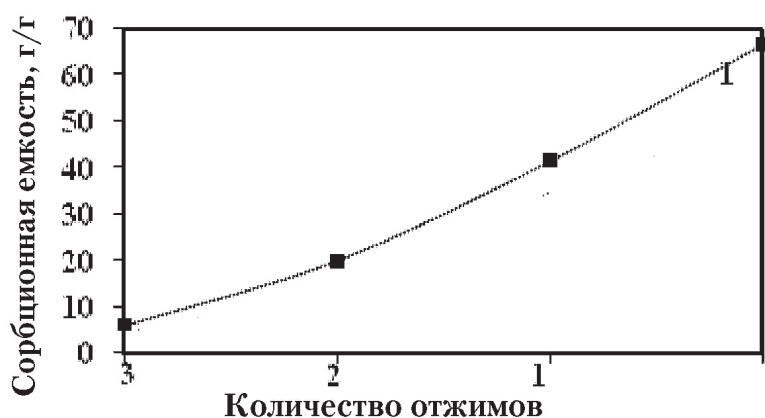


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости сорбента УСВР от кратности его использования.

сорбента после впитывания, возникает задача его регенерации или утилизации вместе с поглощенным веществом.

Необходимой составной частью сорбционной технологии является извлечение адсорбированного вещества из твердого поглотителя.

Регенерацию отработанного сорбента можно провести несколькими методами, например, механическим отжимом, позволяющим быстро и экономично извлечь собранную нефть и нефтепродукты [8].

В этом случае удалось извлечь для полезного использования до 95% нефти в случае УСВР и СТРГ и около 5-10% в случае коммерческих сорбентов. Отжим сорбентов производился на машине для испытания на сжатие МС-500. Были изучены характеристики сорбентов с поглощенной нефтью на машине МС-500, определены параметры сжатия сорбентов для выделения поглощенной нефти. Диапазон измерения нагрузки был от 20 до 200 кН. Скорость отжима составила 1,3 кН/с. Нагружение машины производилось до 10 кН.

Возврат нефти при механическом отжиме всеми коммерческими сорбентами составляет не более 10%. Однако они могут быть утилизированы в виде топливных брикетов.

Необходимо отметить тот факт, что структура УСВР и СТРГ разрушается при механическом воздействии.

Как показано на рис. 3, по мере применения (например, УСВР) сорбционная ёмкость снижается, после первого механического отжима незначительно – сорбционная ёмкость составляет 40 г/г, после трехкратного применения этот показатель находится ниже десяти.

Извлечь поглощенную нефть и нефтепродукты из УСВР и СТРГ, не разрушая его структуру, можно с применением различных растворителей, таких как гексан, четыреххлористый углерод и др. Указанные растворители дорогостоящи, в связи с чем нами проведена регенерация смешиванием отработанного сорбента с бензином. В этом случае и возврат нефти составил 95-98%, при этом кратность его применения выросла в десятки раз [9].

Как показано на графической кривой рис. 4 сорбционная емкость сорбента УСВР после многократной регенерации снижается от 70 до 40 г/г.

Установлено, что аналогами сорбентов УСВР и СТРГ служит новый сорбент «Праймсорб» (США) на основе вспененного полистирола, но он обладает вдвое меньши-

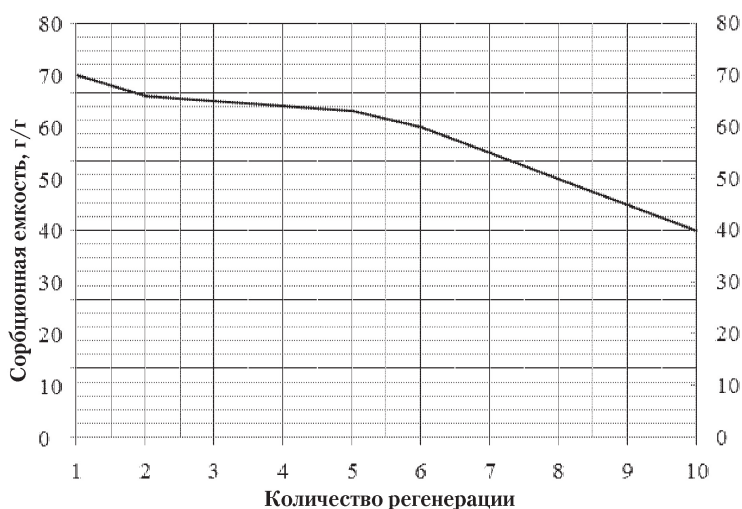


Рис. 4. Зависимость сорбционной емкости сорбента УСВР от кратности его использования.

ми сорбционными возможностями и в 2 раза дороже (табл. 5) [3]. Кроме того, он частично растворяется в бензине и начинает плавиться при 115 °С.

Из проведенных исследований по регенерации отработанного сорбента следует вывод, что сорбенты УСВР и СТРГ можно использовать многократно с учетом снижения их сорбционной емкости. Для сбора 1 т нефти потребуется 15-20 кг этих сорбентов.

Заключение

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.

Сорбенты Лессорб, Новосорб и НЕС при контакте с водой частично выделяют поглощенную с поверхности воды нефть из-за слабой удерживающей способности.

Поглощение нефти и нефтепродуктов при локализации и ликвидации аварийных разливов на поверхности воды и суши гидрофобными порошковыми сорбентами Новосорб и НЕС, вместе с тем, не сводится только к процессу поверхностной адсорбции. Процесс адсорбции доминирует лишь в случае очистки поверхностных водоемов от тонких мономолекулярных пленок нефти и нефтепродуктов. В случае применения сорбентов НЕС, Новосорб и Лессорб для очистки сильно загрязненной нефтью поверхности воды наряду с процессом адсорбции протекает процесс сгущения нефти из-за образования суспензии гидрофобных частиц в данной жидкой фазе. Указанные сорбенты в данном случае выступают как вещества-сгустители.

Сорбент Униполимер обладает высокой сорбционной емкостью, однако использовать его эффективнее при ликвидации нефтяных загрязнений с твердой поверхности, т.к. для него характерно высокое водопоглощение.

Сорбент на основе рисовой лузги (РЛ) обладает весьма малой сорбционной емкостью. Из литературных источников известно, что его эффективнее использовать при очистке сточных вод от указанных загрязнителей.

Полученные результаты расширяют базу для решения важной экологической задачи — разработки принципов и практических мер, направленных на охрану и восстановление окружающей среды.

Таблица 5

Технические характеристики сорбентов УСВР, СТРГ и некоторых зарубежных поглотителей нефти

Виды сорбентов	Сорбирующие свойства, г/г	Водопоглощение, г/г	Термостойкость при 300 °С	Способ утилизации
ПИТСОРБ,* Канада	4	1,6	Не стоек	Сжигание, захоронение
ТУРБОСОРБ,* Франция	3,6	2,0	Не стоек	Сжигание
ПАУЭРСОРБ,* Франция	20	14	Не стоек	Отжатие
ПРАЙМСОРБ,* США	27	8	Не стоек	Регенерация, сжигание,
СТРГ, Россия	55	2,4	Стойк	Регенерация, сжигание,
УСВР, Россия	60–80	20	Стойк	Регенерация, сжигание,

*— Данные взяты из рекламных материалов, остальные расчетные.

Литература

1. Аренс В.Ж. Проблема нефтяных разливов и роль сорбентов в ее решении / В.Ж. Аренс, О.М. Гридин // Нефть, газ и бизнес. 2000. №5. С. 27-30.
2. Аренс В.Ж. Семь раз отмерь. Рекламные иллюзии и реальные перспективы применения нефтяных сорбентов / В.Ж. Аренс, О.М. Гридин // Нефтегазовая вертикаль. 2000. №9. С. 108.
3. Горожанкина Г.И. Сорбенты для сбора нефти: сравнительные характеристики и особенности применения / Г.И. Горожанкина, Л.И. Пинчукова // Трубопроводный транспорт нефти. 2000. №4. С. 77-81.
4. Каменшиков Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменшиков, Е.И. Богомольный. Москва–Ижевск: Изд-во НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2005. 268 с.
5. Петров Н.Н. Газохроматографическое определение органических микропримесей в воздушных средах с использованием низкоплотных углеродистых материалов. Автореф. дисс....канд. хим. наук. Краснодар. 2004.
6. Стригунова А.А. Сорбционные методы сбора нефти / А.А. Стригунова, О.Н. Еременко, Т.В. Рязановка / Тез. докл. 2-й междунар. конф. молодых ученых и студентов «Актуальные проблемы современной науки» (Название конференции?). Ч. 5. Экология. Самара: Изд-во СамГТУ, 2001. С. 68.
7. Темирханов Б.А. Оценка некоторых свойств сорбентов при ликвидации нефтяных загрязнений / Б.А. Темирханов, З.А. Темердашев, О.А. Шпигун // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2005. №2. С. 16.
8. Темирханов Б.А. 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. 19-21.
9. Темирханов Б.А. Новые углеродные материалы для ликвидации разливов нефти / Б.А. Темирханов, З.Х. Султыгова, А.Х. Саламов, А.М. Нальгиева // Фундаментальные исследования. 2012. Т. 2. №6. С. 471.
10. ASTM. D3414–80. Метод определения нефтяных масел в образцах воды со следами транспортируемой морем нефти инфракрасной спектроскопией. British Standards Institution. 1980.

B.A. Temirkhanov, Z.Kh. Sultygova, A.Kh. Salamov, R.D. Archakova

RESEARCH OF CARBON MATERIALS USED DURING REHABILITATION OF OIL POLLUTED WATER ECOSYSTEMS

New carbon materials based on natural graphite were studied as sorbents for cleanup of oil spills on water surface. Also basic properties required for oil sorbents such as full sorption capacity for oil and oil products, hydrophobic behavior and floatability were investigated. Regeneration processes of used sorbent were studied. Comparative evaluation of the materials with some sorbents produced in Russia was made.

Key words: sorbent, oil, carbon, sorption processes.