

ОТХОДЫ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ПЛЕНОК С ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ

WASTER OF AGRICULTURAL PROCESSING AS SORBENT FOR COLLECTING OF PETROL SCUM FROM WATER SURFACE

УДК 628.543.5.665

И.Г. ШАЙХИЕВ

кандидат технических наук, доцент кафедры инженерной экологии ГОУ ВПО КГТУ

Казань
ildars@inbox.ru

**О.А. КОНДАЛЕНКО
С.М. ТРУШКОВ**

аспирант кафедры инженерной экологии ГОУ ВПО КГТУ
соискатель кафедры инженерной экологии ГОУ ВПО КГТУ

**I.G. SHAYKHIEV
O. A. KONDALENKO
S. M. TRUSHKOV**

Ph. D. KSTU
postgraduate student KSTU
competitor of Ph. D KSTU

Kazan

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:
KEYWORDS:**

очистка воды, нефть, сельскохозяйственные отходы, модифицирование кислотами
purification of water, waster of agricultural processing, acid modification

Исследованы сорбционные свойства отходов от переработки сельскохозяйственных культур (в частности пшеницы и ячменя) для удаления нефти с водной поверхности. Определены максимальная нефтеемкость по отношению к нефтям карбонового и девонского отложений, добытых в НГДУ «Елховнефть» ОАО «Татнефть» и найдены значения нефте- и водопоглощения. Изучена возможность изменения сорбционными материалами гидрофобных свойств путем обработки растворами кислот. Найдены оптимальные параметры модификации. Показано, что модификация кислотами способствует снижению водопоглощения. Методом электронного микроскопирования показано, что обработка кислотами приводит к изменению структуры и поверхности сорбционных материалов. Предложен вариант утилизации отработанных сорбционных материалов.

Sorption qualities of waster of agricultural processing (wheat, barley) for collecting of petrol scum from water surface are researched. The maximum of petrol-volume about carbon and Devonian reefs petroleum got by PGPD «Elkhovneft» JSC «Tatneft» is determined. The significations of petrol-absorption and water- absorption are proposed. The possibility of transformation of sorption materials of hydrofuge qualities by treatment of acid solution is considerate. The acid modification aids reduction water-absorption. The method of electric microscopy shows that the acid treatment leads to modification of structure and surface of absorption materials. The variant of utilization of used absorb materials.

Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов, имеющие место на объектах нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, а так же при их транспортировке, наносят ощутимый вред экосистемам, приводят к негативным последствиям.

В связи с увеличением количества чрезвычайных ситуаций, которое обусловлено ростом добычи нефти, износом основных производственных фондов, в частности, трубопроводного транспорта, участившихся в последнее время, отрицательное воздействие разливов нефти на окружающую среду становится все более существенным. До сих пор не ликвидированы последствия экологической катастрофы, произошедшей в Мексиканском заливе, когда в воду попало 4,9 миллионов баррелей нефти. Кроме того, ежегодно в океан попадает более 10 млн. т нефти, и, по крайней мере, половина из них – из источников на суше (нефтеперерабатывающие заводы, нефtezаправочные станции). Большое количество нефти поступает в результате естественного просачивания со дна океана [1].

Экологические последствия при этом носят трудно учитываемый характер, поскольку нефтяное загрязнение нарушает многие естественные циклы и взаимосвязи, существенно изменяет условия обитания всех видов живых организмов.

Существующие методы сбора нефтепродуктов не всегда оказываются способными быстро и эффективно ликвидировать разливы с почвы и поверхности воды.

Подвижность водной среды обуславливает большие негативные последствия ее загрязнения, чем при загрязнении литосферы. С одной стороны, данное обстоятельство связано с труднодоступностью мест загрязнений (особенно в болотистой местности), возможностью миграции загрязнения с течением из одного района в другой, переходом загрязнения с воды на прибрежные участки почвы, а с другой – сложностью сбора нефтепродуктов, тонкой пленкой расплывшихся по водной поверхности [2].

На пути решения этой проблемы становится важным выбрать наиболее эффективный метод сбора нефтепродуктов. На сегодняшний день существуют различные методы очистки: механический, физико-химический, биологический, а также эффективно применение сорбционных процессов.

В настоящее время разработаны сорбирующие средства на основе растительных, минеральных и синтетических соединений. Основными достоинствами этих сорбентов являются экологическая чистота, широкая сырьевая база, высокая гидрофобность и нефтеемкость при сравнительно низкой стоимости. Главное требование, которое

к ним предъявляется – непотопляемость. Собранные с водной поверхности, некоторые сорбенты после регенерации могут применяться повторно, другие подлежат утилизации. Впоследствии их можно использовать для производства битума и других строительных материалов. Еще одно важное качество, которым должен обладать сорбент – способность захватывать большое количество нефти. В частности, пенопласты, полученные на основе сложных полиэфиров, за 5 минут поглощают количество нефти в 20 раз превышающее собственную массу [1]. Однако далеко не каждое предприятие имеет возможность осуществлять очистку с помощью дорогостоящих реагентов, поэтому одним из перспективных направлений является использование сорбентов на основе отходов какого-либо производства. Чаще всего применяют древесную щепу и опилки, модифицированный торф, высушенные зернопродукты, шерсть, макулатуру [2, 3].

При выращивании и переработке зерна риса, гречихи, ячменя, и других культур, образуются многотоннажные отходы в виде соломы, плодовых оболочек (шелуха, лузга, полова) и мучки (или отрубей) [4]. В этой связи, нами исследовались в качестве сорбционных материалов (СМ) отходы от переработки злаковых культур – шелуха пшеницы (ШП) и ячменная шелуха (ШЯ). Интерес к названным материалам связан ►

с многотоннажностью и доступной сырьевой базой в Республике Татарстан.

Для определения нефтеемкости СМ при условиях эксперимента использовались нефтепродукты: образцы девонской и карбоновой нефти, добытые в НГДУ «Елховнефть» ОАО «Татнефть» (Республика Татарстан), с показателями, приведенными в таблице 1.

Первоначально определялась нефтеемкость названных СМ в статических и динамических условиях. Эксперимент по определению нефтеемкости в статических условиях проведен аналогично [5]. Отмечено, что в течение пятнадцати минут контактирования нефтеемкость ШП достигает 4,12 г/г, а ШЯ – 6,15 г/г. Динамическая нефтеемкость, определенная пропусканием определенного количества нефти через слой сорбента (массой 1 г), помещенного в стеклянную колонку, не превышала 3 г/г. Максимальная влагоемкость образцов ШП и ШЯ составила 2,87 и 3,95 г/г соответственно.

Известно, что при удалении нефти с поверхности воды, вместе с нефтепоглощением происходит также поглощение воды, что уменьшает нефтеемкость сорбционных материалов. В этой связи проводилось изучение влияния параметров химической обработки ШП и ШЯ на их сорбционные свойства по отношению к нефти, а так же на гидрофобные свойства. Определялась сорбционная емкость модификатов вышеуказанных материалов в зависимости от времени модификации, структуры модифицирующих реагентов и их концентрации в растворе.

Первоначально было исследовано влияние концентрации модификаторов на ШП и ШЯ, для чего была проведена обработка водными растворами H_2SO_4 с концентрацией 0,5 – 3 %. В ходе эксперимента установлено, что наибольшей

нефтеемкостью обладают следующие образцы: шелуха пшеницы, модифицированная 3 %-ным раствором H_2SO_4 и ячменная шелуха, модифицированная 1 %-ным раствором H_2SO_4 .

Найдено, что оптимальное время контактирования СМ с раствором H_2SO_4 , при котором достигается максимальная нефтеемкость, составило 15 минут для модификата ШП и 30 минут для модификата ШЯ. В дальнейшем, обработка образцов ШП производилась 3 %-ными растворами H_2SO_4 , HNO_3 , HCl и CH_3COOH в течение 15 минут. Образцы ШП, обработанные растворами серной, азотной, соляной и уксусной кислот, получили условные обозначения ШП + СК, ШП + АК, ШП + СлК, ШП + УК, соответственно.

Обработка образцов ШЯ производилась 1 %-ными растворами H_2SO_4 , HNO_3 , HCl и CH_3COOH в течение 30 минут. Образцы ШЯ, обработанные растворами серной, азотной, соляной и уксусной кислот, получили условные обозначения ШЯ + СК, ШЯ + АК, ШЯ + СлК, ШЯ + УК, соответственно. Зависимости нефтеемкости модификатов от времени взаимодействия с нефтями отражены на рисунках 1 и 2. Отмечено, что кривые имеют гиперболический вид, и сорбция происходит в течение первых пяти минут контактирования СМ с нефтями. Также наблюдалось увеличение нефтеемкости у образцов, обработанных серной кислотой, в то время как нефтеемкость остальных модификатов несколько снизилась по сравнению с исходными материалами. Полученные данные подтверждаются значениями нефтеемкости, измеренными в динамических условиях (таблица 2).

Для подтверждения возможности изменения гидрофобных свойств был проведен эксперимент с дистиллированной водой. Модификация в данном случае способствует

уменьшению водопоглощения, кроме образцов ШП, обработанных растворами соляной и азотной кислот (рисунок 3).

Для исследования возможности удаления нефтяных пленок с поверхности воды моделировалось загрязнение в условиях эксперимента. Для этого к 50 мл дистиллированной воды, находящейся в чашке Петри, приливалось 3 мл нефти для имитации разлива последней на поверхности водных объектов. Остаточное содержание нефти в воде после проведения сорбции определялось методом экстракции. В виду того, что сорбция основной массы нефти происходит в течение первых 15 минут контактирования, продолжительность эксперимента ограничивалась названным промежутком времени. Полученные результаты, представленные в таблице 3, свидетельствуют о том, что обработка СМ растворами кислот способствует некоторому снижению значения водопоглощения при одинаковых значениях нефтепоглощения, что связано с малым количеством нефти на поверхности воды и изменением структуры поверхности образцов.

Подтверждением данного предположения являются микрофотографии поверхности модифицированных и исходных образцов, представленные на рисунках 4 и 5. Как видно, воздействие на образцы серной кислоты способствует сглаживанию поверхности за счет «выжигания» наружного слоя оболочек эпидермиса, о чем говорит распределение чешуек по высоте. Так, для немодифицированной ШП наибольшее количество чешуек имеют высоту 700-800 нм, тогда как у образца ШП+СК 500-600 нм (рисунок 5). Аналогичная ситуация с образцами ШЯ.

Однако модификация ШЯ и ШП не оказывает существенного влияния материалов на сорбционные свойства названных

№	Наименование показателя	Значения	
		девон	карбон
1	Температура нефти при условиях измерений объема, °С	39,0	37,4
2	Давление нефти при условиях измерений объема, МПа	0,90	2,93
3	Плотность нефти при температуре и давлении в условиях измерений объема, кг/м ³	876,0	891,3
4	Плотность нефти при 20 °С, кг/м ³	888,6	901,6
5	Плотность нефти при 15 °С, кг/м ³	892,1	905,0
6	Массовая доля воды, %	0,15	0,15
7	Массовая концентрация хлористых солей, мг/л (%)	18,2 (0,0021)	61 (0,0068)
8	Массовая доля механических примесей, %	0,0090	0,0182
9	Массовая доля серы, %	1,96	3,39
10	Давление насыщенных паров, кПа (мм. рт. ст.)	46,00 (345)	36,3 (272)
11	Массовая доля сероводорода, млн ⁻¹ (ppm)	0,00	87,5
12	Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме, млн ⁻¹ (ppm)	0,03	3,6
13	Массовая доля органических хлоридов, млн ⁻¹ (ppm)	-	-

Таб. 1. Паспорт качества девонской и карбоновой нефти

Наименование СМ	Нефть девонского отложения	Нефть карбонового отложения
ШП	2,33	3,82
ШП +СК	2,73	4,15
ШП + АК	1,99	3,72
ШП + СлК	2,12	3,81
ШП + УК	2,21	3,75
ШЯ	2,18	2,73
ШЯ +СК	2,79	2,96
ШЯ + АК	2,29	2,54
ШЯ + СлК	2,17	2,54
ШЯ + УК	2,21	2,51

Таб. 2. Значение нефтеемкости в динамических условиях

материалов, о чем свидетельствуют данные, представленные в таблице 3: модификация ШЯ серной и азотной кислотами привела к некоторому увеличению степени удаления нефти, в то время как модификация соляной и уксусной кислотами снизила данный показатель. Модификация ШП растворами тех же кислот не оказала существенного влияния на степень очистки, вероятно данное обстоятельство связано с малым количеством нефти на поверхности воды.

В случае использования сорбционной очистки поверхности воды от нефтепродуктов всегда встает вопрос об утилизации отработанных СМ. Исследована утилизация использованных материалов с сорбентом путем сжигания. Для экспериментального уничтожения больших количеств отходов использована установка «Акула-1Ж» основанная на принципе пульсирующего горения, для утилизации твердых, жидких и газообразных промышленных и бытовых отходов, включая токсичные, взрывоопасные и отравляющие вещества. Схема установки и общий вид представлены на рисунке 6. Твердые отходы в мешкотаре

загружаются в загрузочное устройство 3. Для этого необходимо открыть крышку, опустить в загрузочное устройство мешок с отходами, и надежно закрыть крышку. Расфиксировать нижнюю крышку загрузочного устройства, которая под весом отходов опускается вниз. В исходное положение нижняя крышка возвращается благодаря противовесу. После заполнения шахты твердыми отходами запускается горелочный узел. От высоконагретых газов осуществляется поджиг отходов. Включается вентиляторная установка 6, после чего весь газовый поток интенсивно начинает вращаться вокруг отходов, подвергая их механическому и температурному воздействию. Поверхность нижней части шахты перфорирована. Благодаря такому конструктивному решению, отходы в нижней части шахты находятся в прямом контакте с раскаленными газами. Горелочный узел 8, кроме запального устройства выполняет функцию генератора пульсаций. Благодаря этой функции в топочном пространстве существенно активизируются тепло и массообменные процессы. Горелочный агрегат формирует пульсирующую

высокотемпературную газовую струю и работает на низкосортном жидком топливе.

Пульсирующая струя выполняет

ряд функций:

- розжиг отходов;
- перемешивание горючей газовой смеси;
- интенсификация тепло-массообмена между газовой и твердой (иловым осадком) фазами.

При розжиге горелочный агрегат работает в режиме форсажа.

Далее, газовые продукты сгорания с недогоревшими компонентами из топки поступают в камеру дожига, выполненную в виде кольца с боковым отверстием для выхода газов. Дополнительный воздух в дожиговую камеру поступает через специальные окна, расположенные на цилиндрической обечайке 5. В дожиговой камере происходит огневое обезвреживание горючих газовых компонентов, присутствующих в выбрасываемых продуктах сгорания. Далее, газовые продукты сгорания поступают в циклон 2 с дымовой трубой. В циклоне 2 происходит отделение механических частиц от газового выброса. Зольный остаток ►

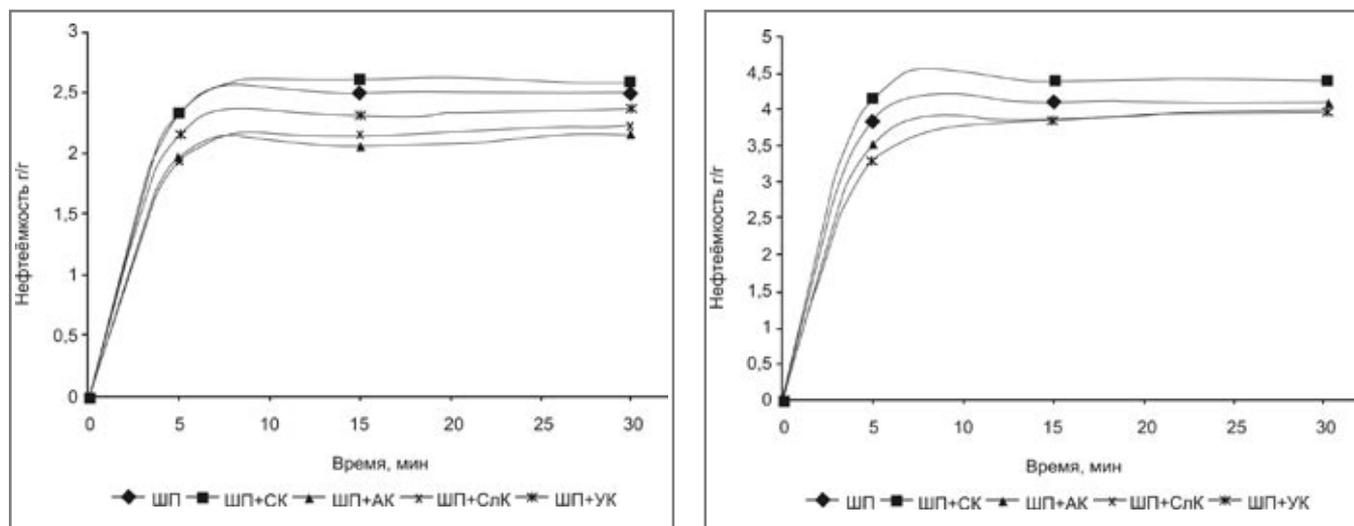


Рис. 1. Зависимость нефтепоглощения ШП от времени контакта и вида сорбента: а) для девонской нефти, б) для карбоновой нефти

СМ	Суммарное значение нефте- и водопоглощения, г/г	Водопоглощение, г/г	Нефтепоглощение, г/г	Степень удаления нефти, %	Изменение водопоглощения, %
ШП	3,26*/4,10**	0,647/1,418	2,613/2,682	99,81/99,739	-
ШП+ H ₂ SO ₄	3,54/4,67	0,924/0,985	2,616/2,685	99,92/99,851	+42,81/-30,53
ШП + HNO ₃	3,85/5,23	1,239/1,708	2,611/2,682	99,73/99,739	+91,49/+20,45
ШП + HCl	4,14/5,15	1,526/1,565	2,614/2,679	99,85/95,628	+135,86/+10,37
ШП+ CH ₃ COOH	3,02/4,48	0,409/0,775	2,611/2,682	99,73/99,739	-36,79/-45,35
ШЯ	3,98/4,08	1,654/1,806	2,326/2,574	87,58/95,723	
ШЯ + H ₂ SO ₄	5,37/5,42	2,826/1,507	2,544/2,613	95,710/97,173	+70,85/-16,56
ШЯ + HNO ₃	4,04/4,19	1,590/1,647	2,450/2,543	92,175/94,570	-3,87/-8,80
ШЯ + HCl	3,76/4,37	1,549/1,83	2,211/2,540	83,183/94,458	-6,35/+1,33
ШЯ + CH ₃ COOH	3,72/3,72	1,522/1,344	2,198/2,576	82,694/95,797	-7,98/-25,58

Таб. 3. Значения нефте- и водопоглощения для модификатов по отношению к нефтям девонского и карбонового происхождения

* по отношению к нефти девонского происхождения ** по отношению к нефти карбонового происхождения

Образец	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Zr
ШП + нефть	4,6	7,4	1,1	0,00	0,15	0,06	0,03	1,3	0,06	0,05	0,04	0,01	0,001
ШЯ + нефть	5,9	1,8	2,5	0,08	0,14	0,16	0,05	5,3	0,09	0,10	0,40	0,02	0,005

Таб. 4. Концентрация элементов в образцах (массовые доли, %)

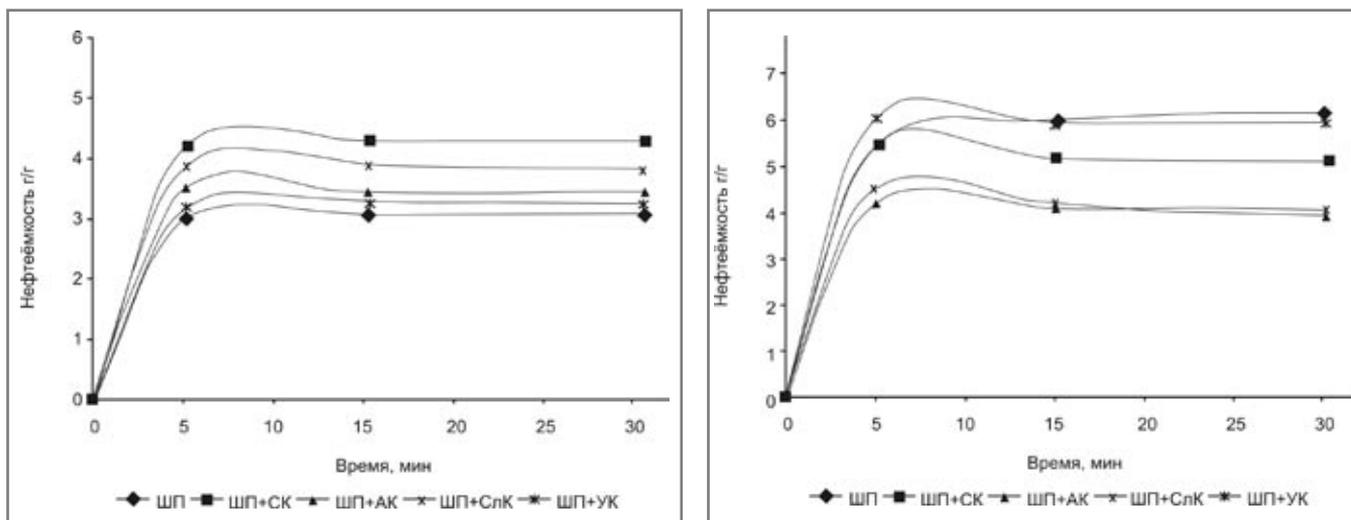


Рис. 2 Зависимость нефтепоглощения ШЯ от времени контакта и вида сорбента: а) для девонской нефти, б) для карбоновой нефти

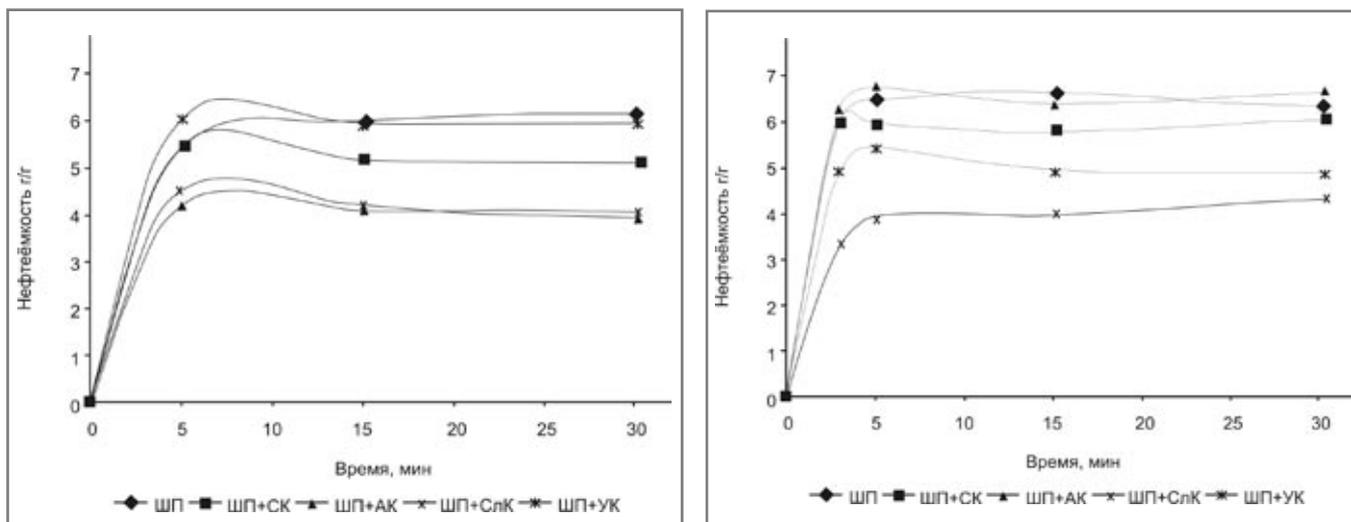


Рис. 3. Зависимость водопоглощения от времени контакта и вида сорбента

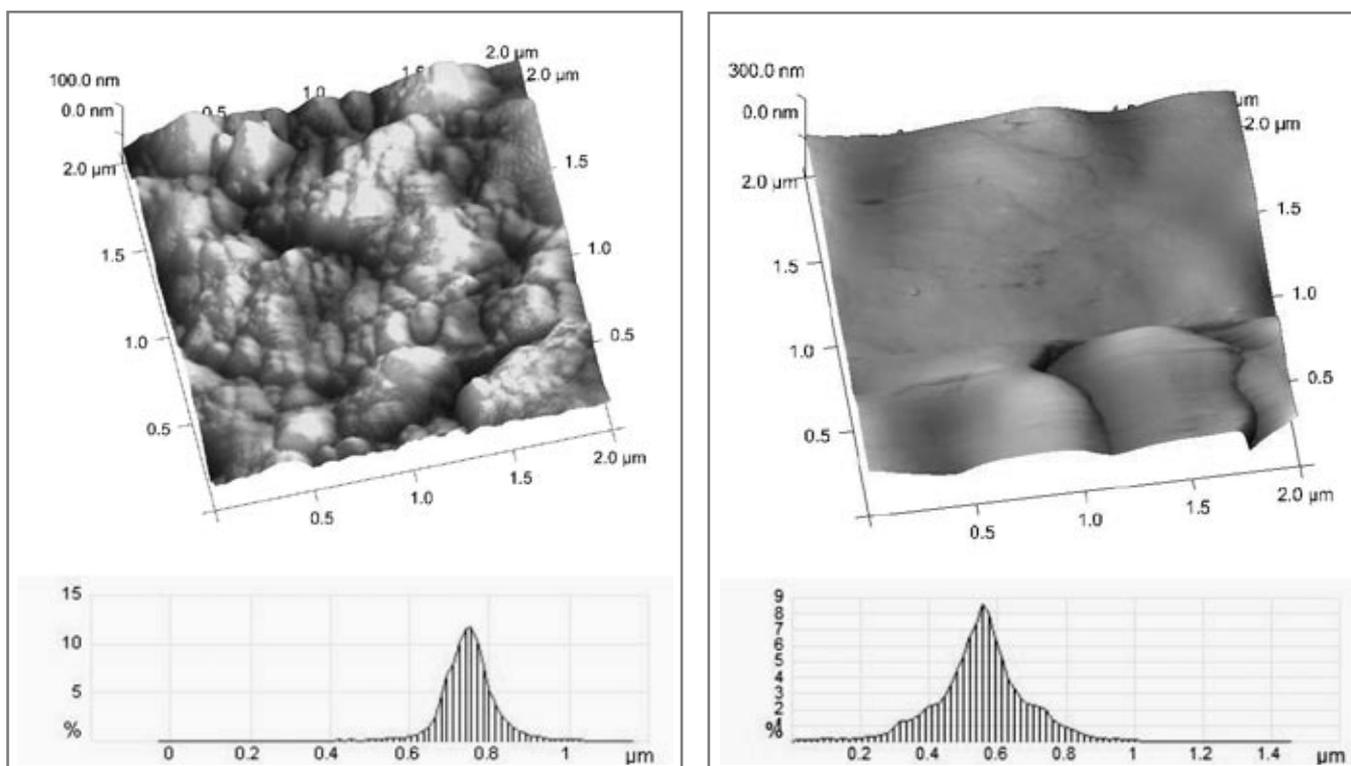


Рис. 4 Микрофотографии поверхности, увеличение в 25000 раз: а) ШП б) ШП + СК

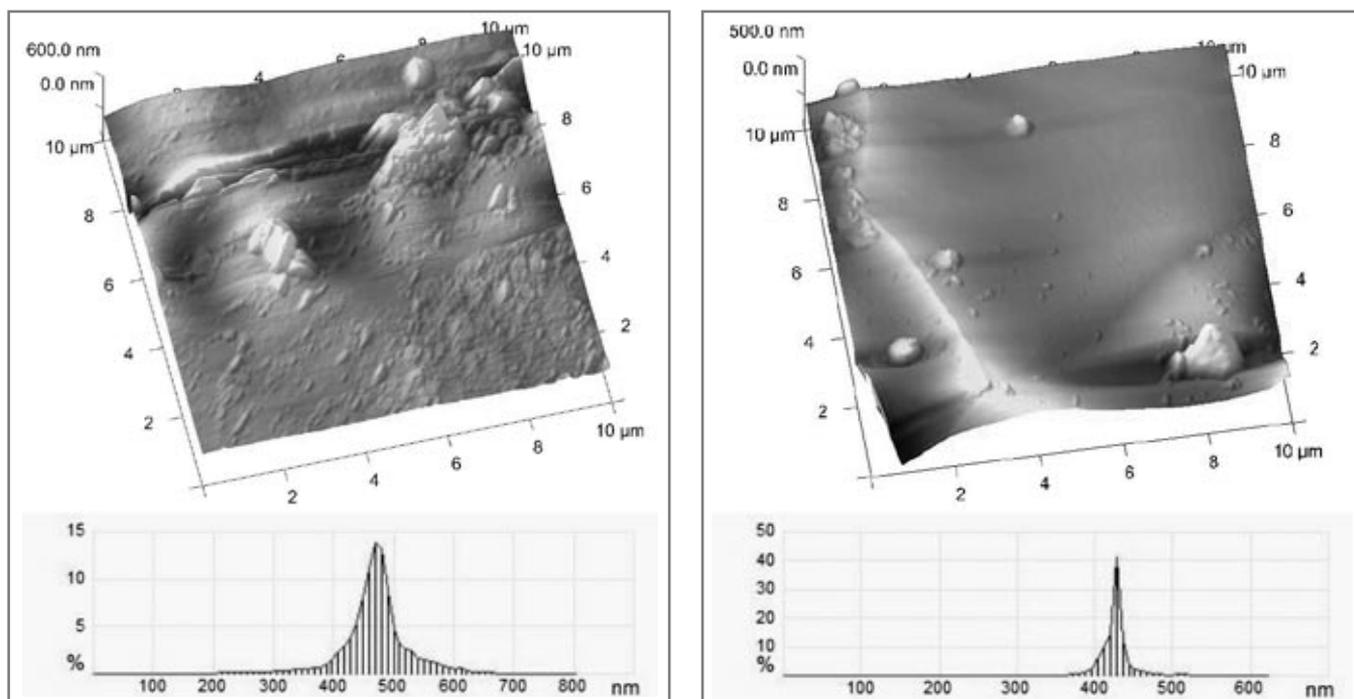


Рис. 5 Микрофотографии поверхности, увеличение 10000 раз: а) ШЯ б) ШЯ + СК

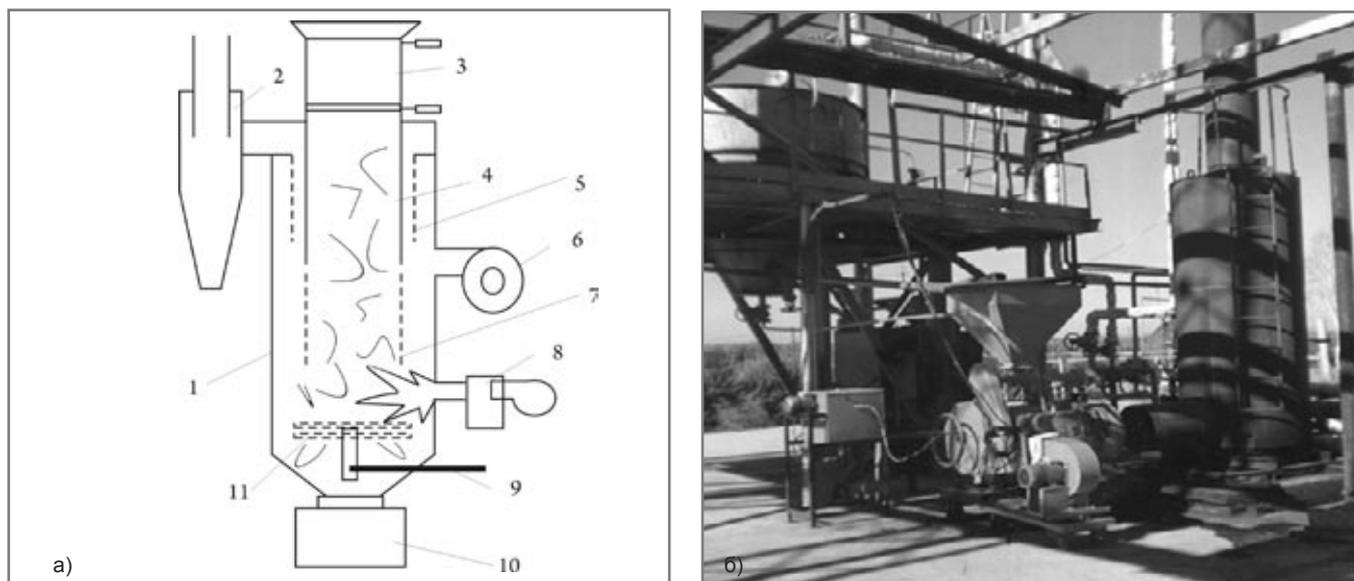


Рис. 6 Установка пульсирующего горения для термического обезвреживания отходов горюче-смазочных материалов: а) схема б) общий вид

с колосника 11 периодически сбрасывается в зольник 10 при помощи ворошителя 9. Эта технология организации пульсирующего горения, которая по полноте сгорания и степени окисления газов в десятки раз превосходит режим обычного горения, вследствие чего при работе установки отсутствуют дымообразование, а содержание вредных веществ в отходящих газах находится в пределах предельно допустимых концентраций. Такая технология не требует дополнительных дорогостоящих систем нейтрализации и очистки выбрасываемых газов. Сжигались образцы ШП, ШП + нефть, ШЯ, ШЯ + нефть. Масса золы после сжигания не превышала 6 %. Проведен сравнительный элементный анализ образцов золы рентгенофлуоресцентным методом, данные представлены в таблице 4. Класс опасности отходов – III (вещества умеренно опасные).

Таким образом, по результатам проделанной работы определены параметры взаимодействия растворов кислот для увеличения нефтеемкости и гидрофобных свойств отходов от переработки сельскохозяйственного сырья, предложен вариант утилизации отработанных СМ. Модификация сорбционных материалов кислотами не дала существенного результата, поэтому применение ее нецелесообразно. Однако ШП и ШЯ могут применяться в качестве сорбционных материалов для локализации небольших разливов нефти. ■

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Шеметов, А.В. Использование сорбентов волокнистой структуры для извлечения нефтехимических продуктов:

автореф. дис. д-ра техн.наук / А.В. Шеметов. – Уфа: Наука, 2002. – 23 с.

- Использование природных материалов для обезвреживания нефтесодержащих шламов / Т.Д. Ланина [и др.]. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2005. – № 11. – С. 20-22.
- Никитин, Н.И. Сорбенты для ликвидации нефтяных разливов / Н.И. Никитин. – М.: Наука, 1962. – 711 с
- Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003.- 268 с.
- И. Г. Шайхиев. Отходы от переработки шерсти для очистки водных акваторий от нефти / И. Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, С.В. Степанова // Экспозиция Нефть Газ. – 2010 - № 4.