

Использование отходов переработки шерсти и пера в качестве сорбентов нефти и нефтепродуктов

К.С. Тер-Матюсова, Л.Г. Мирошниченко, Л.Н. Фесенко, А.И. Ткаченко

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, г. Новочеркасск*

Аннотация: Рассмотрена возможность использования отходов производств переработки козьей и овечьей шерсти, куриного пера и пера водоплавающей птицы в качестве сорбентов при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов. Определены параметры химической модификации сорбентов с целью увеличения сорбционных характеристик и гидрофобности, значения нефтеёмкости выбранных сорбентов в статистических условиях для нефти, дизельного топлива и масла для дизельных двигателей. Проведены исследования сорбции-десорбции нефти шерстью и пером и выявлена наибольшая интенсивность поглощения. Приведен анализ влияния температуры нефти на способность к поглощению сорбента и выполнен расчет теплоты адсорбции.

Ключевые слова: сорбент нефти, шерсть, перо, нефть, нефтепродукты, химическая модификация сорбента, нефтеёмкость, влагоемкость, теплота адсорбции.

Интенсивное загрязнение воздуха, воды и почв нефтью и нефтепродуктами (НП) приводит к деградации животного и растительного мира, истощению природных ресурсов, разрушению экосистем, потерям биологического и ландшафтного разнообразия [1-3]. Основной поток нефтяных загрязнений обусловлен техногенными источниками: нефтедобывающими предприятиями, нефтяными терминалами, хранилищами НП, железнодорожным транспортом, автозаправочными комплексами и т.д. [4,5]. В настоящее время, одной из наиболее важных проблем ликвидации нефтезагрязнений является очистка воды от нефти в аварийных ситуациях на малых водотоках с большой скоростью движения воды, которые обеспечивают питание крупных рек. Мелкие по дебету водотоки (менее 5 м³/с), находящиеся около промышленных предприятий, слабозащищены от техногенных аварий.

Удаление НП с поверхности малых по дебету водотоков требует эффективных и эколого-экономически обоснованных технических решений.

Существует несколько методов ликвидации разлива НП:

1. Механический метод. Очень эффективный метод, так как из бытовых вод удаляется до 60-75% нерастворимых примесей, а из промышленных до 95%. Кроме того, этот всепогодный метод предполагает возможность удаления разных видов НП. В основном механический метод используется как предварительная очистка и вызывает затруднения, когда нефтяная пленка имеет малую толщину и большую площадь, а также при наличии сильного ветра и течения.

2. Термический метод. Это быстрый и малозатратный метод эффективен, когда толщина нефтяной пленки больше 3 мм, а безопасное расстояние около 10 км от места ликвидации разлива по направлению ветра при скорости ветра менее 10 м/с. Метод в основном применяется в первые часы после разлива при толщине пленки более 3 мм и часто сгорает только 1/5 – 1/6 часть нефти.

3. Сорбционный метод. Возможно совместное применение с биологической и механической очисткой и позволяет проводить глубокую очистку.

4. Флотация. Обычно применяют для очистки стоков. С помощью его можно удалять из нефти и НП частицы малых размеров, не всплывающие из-за компенсации гравитационных и броуновских сил в обычных условиях. Однако для применения этого способа надо иметь герметичные ёмкости, а также иногда в воде образуется очень мало пузырьков воздуха для достижения требуемой степени очистки.

5. Биологический метод. Он используется как дополнительный метод после механического и сорбционного. Он позволяет удалять из воды практически все углеводороды, но материально затратен и очень чувствителен к температуре (рабочий диапазон обычно 25–40 °С).

Резюмируя вышесказанное, можно сделать следующие выводы:

- биологические способы применимы только при низкой концентрации нефти, строгом соблюдении температуры и рН-среды, иногда образуются очень токсичные соединения;

- механический метод находит небольшое применение при аварийных разливах нефти на реках малых водотоков из-за сильного влияния на его эффективность ветра и течения.

Таким образом, наиболее перспективным методом ликвидации аварийных разливов нефти и НП является сорбционный. Здесь немаловажную роль играют сорбционные материалы (СМ), их доступность, механическая прочность, способность к регенерации или эффективной утилизации. В последнее время широкое распространение получило направление по изготовлению эффективных и дешевых СМ из различного вторичного сырья [6–9], например, из отходов пищевой, животноводческой, деревообрабатывающей промышленности. Этим преследуются несколько целей: утилизация отходов, очистка воды от нефти и НП, в ряде случаев даже получение дополнительного тепла (сгорание СМ – отходов валяльного производства в печах котельных и т.п.) [6]. Разработка получения подобных СМ видится очень перспективным направлением совершенствования методов очистки водных ресурсов в целях рационального природопользования и сохранения потребительских свойств водных ресурсов [7–9].

Исследования рядом авторов [11–14] показали, что получение адсорбентов перспективно из естественного органического сырья и отходов производств сельскохозяйственного и животноводческого происхождения. Обычно эти сорбенты являются частью существующих экосистем, а значит, в максимальной степени отвечают экологическим требованиям. Статическая ёмкость некоторых СМ приведена в таблице 1 [3].

Таблица № 1

Статическая ёмкость по нефти растительных СМ

№ п/п	Сорбент	Статическая ёмкость, кг/кг
1	Древесные опилки	4,5–8,5
2	Отходы переработки трав	4–6,5
3	Торф	8–10
4	Рисовая шелуха	6–10
5	Хлопковые отходы	6–30
6	Пеньковолокно	10–13
7	Макулатура	8–9,5
8	Кукурузные початки (отходы)	5–7

В связи с вышесказанным для решения актуальной задачи – удаления НП с водной поверхности – в качестве сорбентов исследовались отходы переработки кожевенного и сельскохозяйственного производств: шерсть (козья и овечья) и перо (куриное и водоплавающей птицы (ВП)).

Задача данного исследования заключалась в получении экологически безопасного, эффективного и доступного СМ для ликвидации загрязнений водных объектов с одновременной утилизацией отходов животноводческих производств.

Так как для таких сорбентов характерно высокое водопоглощение в силу их природы, то на первом этапе исследований, для повышения нефтеёмкости и гидрофобности, шерсть и перо обработали различными модификаторами: соляной, серной, сульфаниловой, азотной кислотами. Обработка гидрофобизаторами и модификаторами осуществлялась погружением сорбентов в их растворы с последующей сушкой. В ходе эксперимента было выяснено, наибольший эффект очистки воды от нефти

наблюдается при обработке исследуемых сорбентов таким модификатором, как серная кислота.

Обработка шерсти химическими модификаторами способствует изменению химического состава волокна шерсти и пера, а также изменению структуры поверхности [6,7], что подтверждает микрофотография сканирующей микроскопии (рисунок 1).

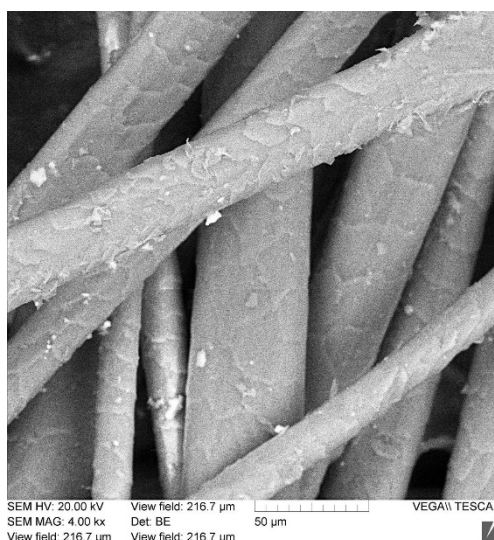


Рис.1. –Микрофотография чешуек козьей шерсти после модификации серной кислотой

Как видно из микрофотографии, обработка модификатором способствует раскрытию чешуек волосков шерсти [6].

В продолжение исследования были выполнены работы, направленные на выявление оптимальной концентрации серной кислоты при модификации шерсти и пера, а также оценки влияния содержания кислоты на нефтеёмкость СМ. Для этого было исследовано влияние концентрации серной кислоты на сорбционные свойства шерсти и пера. Образцы козьей и овечьей шерсти, куриного и утиного пера после обработки растворами серной кислоты промывали несколько раз дистиллированной водой, сушили и исследовали изменение нефтеёмкости по отношению к нефти (таблица 2). Нефтеёмкость в статистических условиях вычисляли как отношение массы поглощенного НП к массе СМ.

Таблица №2

Нефтеёмкость отходов шерстив зависимости от концентрации раствора
серной кислоты при температуре 20 °С

Концентрация серной кислоты, %	Масса сорбированной нефти, г/г	
	Козья шерсть	Овечья шерсть
1	10,75	8,62
5	11,88	9,43
7	12,06	9,89
10	12,40	10,54
13	11,34	9,29

Из анализа результатов таблицы2 очевидно, что наибольшее значение нефтеёмкости наблюдается у отходов шерсти, модифицированной 10 %-ным раствором серной кислоты. При контакте волокна шерсти с растворами серной кислоты более 10 % было выяснено, что волокна подвергаются сильному разрушению и даже частичному гелеобразованию. В последующих исследованиях при модификации использовали 10 %-ную серную кислоту.

Полученные после химической обработки модификаты шерсти и пера использовали для исследования сорбции нефти и НП с водной поверхности.

Определение нефтеёмкости СМ осуществляли следующим образом. В плоскую стеклянную чашку наливали 35 мл нефти, туда же опускались предварительно взвешенные медные сетки. Далее на поверхность жидкости равномерно наносили 5 г исследуемого СМ. Через определенное время, используя сетку, вынимали образец СМ с поглощенным сорбатом, дожидались стекания избыточного количества нефти и взвешивали на весах. Исследования проводили как с исходными сорбентами, так и с

обработанными серной кислотой 10%. Результаты опытов приведены в таблице 3.

Таблица № 3

Значения нефтеёмкости СМ в статистических условиях

СМ	Нефтеёмкость г/г
Шерсть овечья	8,6
Перо куриное	22,6
Перо ВП	31,1
Модифицированная шерсть козья	12,4
Модифицированная шерсть овечья	10,5
Модифицированное перо куриное	28
Модифицированное перо ВП	31,4

Из результатов эксперимента видно, что перо куриное и ВП имеет гораздо большую нефтеёмкость, чем шерсть. Так же данные исследования подтвердили, что обработка сорбентов серной кислотой увеличивает их сорбционные свойства.

В качестве НП использовали дизельное топливо (ДТ) и масло для дизельных двигателей марки 10W-40, исследования нефтеёмкости проводились аналогично вышеуказанному способу. Результаты измерения нефтеёмкости НП в стационарных условиях при разном времени контактирования с нефтью и НП приведены в таблице 4.

Анализ данных таблицы 4 показал, что сорбция происходит в течение первых 10-15 минут контакта СМ с нефтью или НП. При этом, наибольшая нефтеёмкость достигается при использовании козьей шерсти. Спустя это время после начала сорбции нефтеёмкость практически не увеличивалась,

так как, вероятно, происходило насыщение сорбента, и скорость сорбции сравнивалась со скоростью десорбции.

Таблица № 4

Значения нефтеёмкости для отходов переработки шерсти в зависимости от времени контакта с нефтью и НП

Сорбент	ДТ		Масло		Нефть	
	Время, мин	Нефтеёмкость, г/г	Время, мин	Нефтеёмкость, г/г	Время, мин	Нефтеёмкость, г/г
Модифицированная шерсть козья	5	12	5	12	5	11,5
	10	12,4	10	12,4	10	12,4
	15	12,5	15	12,5	15	12
	20	12,4	20	12,3	20	11,96
	25	12,3	25	12,2	25	11,9
	30	12,2	30	12,1	30	11,8
Модифицированная шерсть овечья	5	10	5	11,5	5	10
	10	10,4	10	12,4	10	10,5
	15	11,9	15	12,5	15	10,5
	20	11,7	20	12,5	20	10,48
	25	11,6	25	12,5	25	10,46
	30	11,5	30	12,4	30	10,45

При ликвидации разливов нефти на водных поверхностях имеет важную эксплуатационную характеристику влагоёмкость [6]. Влагоёмкость сорбентов исследовали аналогично определению нефтеёмкости, результаты приведены в таблице 5. Как видно из таблицы 5, влагоёмкость перьев в

несколько раз превышает влагоёмкость шерсти, поэтому по данному показателю использование шерсти как сорбента более рационально.

Таблица №5

Значения влагоёмкости сорбционных материалов в статистических условиях

СМ	Влагоёмкость сорбента, г/г
Модифицированная шерсть козья	1,60
Модифицированная шерсть овечья	2,14
Модифицированное перо куриное	9,22
Модифицированное перо ВП	10,05

При изучении десорбции использовали 2 %-ную водонефтяную эмульсию. Исследуемые сорбенты помещали в приготовленную эмульсию на определенное время. Далее определяли массу нефти, поглощенную СМ. После этого сорбент помещали в водопроводную воду на определенное время и определяли концентрацию НП в воде. Результаты этого исследования иллюстрирует рисунок 2.

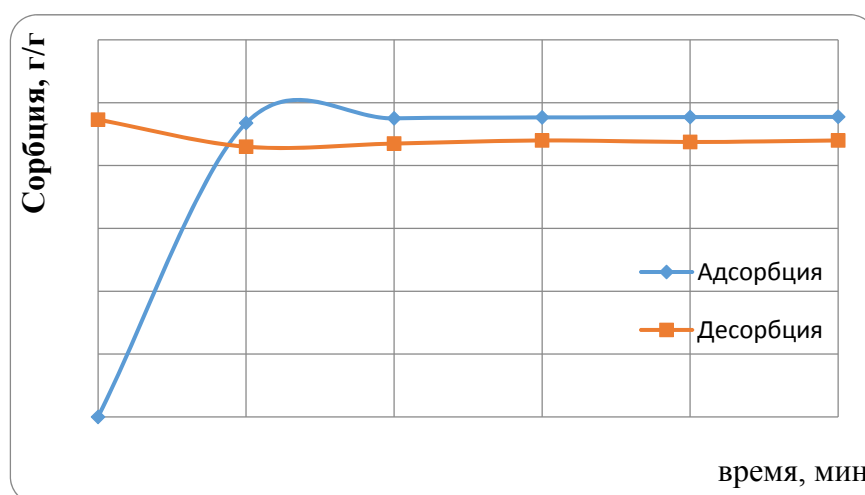


Рис.2. – Кинетическая кривая процесса сорбции – десорбции нефти модифицированной овечьей шерстью при 20 °С

Аналогичные результаты величин сорбции – десорбции были получены и для всех остальных модифицированных адсорбентов – козьей шерсти и пера (куриного и ВП). В среднем десорбция из шерсти составляла 2%, а из пера 4%. Это говорит о том, что десорбция нефти из исследуемых нами сорбентов не значительна, однако величина десорбции из пера в два раза превышает этот показатель из шерсти. Данный фактор дает шерсти преимущество над пером.

Одним из немаловажных факторов, оказывающих влияние на сорбционные процессы, является температура. Для выявления этого влияния изучали процесс сорбции нефти СМ при разных температурах. На рисунке 3 показана изостера сорбции нефти отходами шерсти, отражающая взаимосвязь температуры и концентраций сорбата при постоянной емкости сорбента.

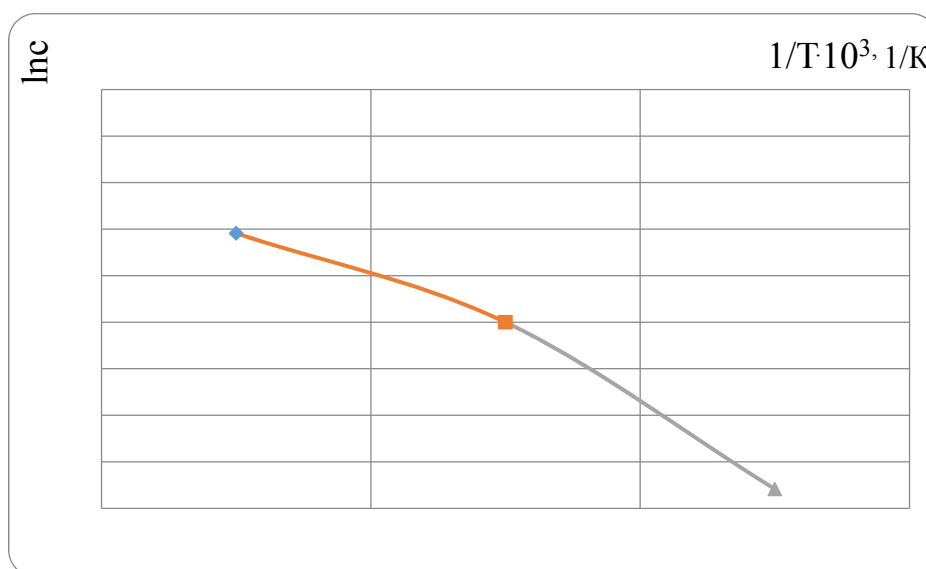


Рис. 3. – Влияние температуры на сорбцию козьей шерстью

Используя изотермы адсорбции, измеренные при разных температурах, можно рассчитать изостерическую теплоту адсорбции, применяя для вычислений уравнение Клаузиуса–Клапейрона (при постоянной адсорбционной ёмкости $A = const$):

$$\frac{\Delta \ln C}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} = -\frac{Q}{R}, \quad (1)$$

где Q – изостерическая дифференциальная теплота сорбции, Дж/моль; A – сорбционная ёмкость, моль/г; C – равновесная концентрация нефти или НП в растворе, моль/дм³; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная Дж/моль·К.

Преобразуя (1), находим, что изостерическая дифференциальная теплота адсорбции определяется уравнением:

$$Q = -R \frac{\Delta \ln C}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}. \quad (2)$$

Согласно (2), используя данные рис. 3, дифференциальная теплота адсорбции нефти на модифицированной козьей шерсти составила 39,726кДж/моль.

Таким образом, рост температуры приводит к уменьшению ёмкости эмульгированной нефти, тем самым понижая степень очистки водных объектов порядка на 15–30%. Такое поведение изостерической теплоты адсорбции в начальной и средней областях заполнения характерно для экзотермического процесса сорбции, и о физической природе сил, позволяющих удерживать сорбат на поверхности адсорбента.

Выводы:

1. Выявлено, что обработка органическими и минеральными кислотами в определенных диапазонах концентраций отходов переработки шерсти и пера, позволяет целенаправленно модифицировать СМ, получая сорбенты для удаления нефти и НП из водных объектов и решая проблему утилизации отходов животноводческого производства.

2. Установлено, что оптимальное время модификации отходов переработки шерсти 10%-ным раствором серной кислоты для увеличения

нефтеемкости составляет 10 минут.

3. Среди исследованных сорбентов в наибольшей степени поглощает нефть и НП модифицированные отходы козьей шерсти.

4. Максимальное поглощение нефти и НП отходами шерсти и пером происходит за 10-15 минут от начала процесса контактирования СМ с сорбентом. При этом основная десорбция с поверхности СМ наблюдается в первые 12-15 минут в результате испарения легких фракций нефти за счет уменьшения механического взаимодействия между СМ и нефтью или НП под влиянием гравитационной силы.

5. Анализ влияния температуры нефти на способность к поглощению модифицированных отходов козьей шерсти выявил, что вязкость и температура адсорбционной системы оказывают немаловажную роль на адсорбционную способность СМ: она тем больше, чем выше вязкость и ниже температура сорбата.

Литература

1. Гольдберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И. и др. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. М.: Наука, 2001. 125 с.

2. Plachotnik W., Sirakow W., Jaryschkina L. Ökologische aspekte von havarien dere isenbahnen der OSShD – mitgliedsländer // Zeitschrift der OSShD. 1997. № 6. pp. 7-9.

3. Артемов А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений // Вода: химия и экология. 2008. №8. С.18-24.

4. Маколова Л.В. Проблема снижения негативного воздействия транспортной сферы на окружающую среду на основе функционирования механизма избавления от отработанных масел // Инженерный вестник Дона, 2013, №3 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/250/.



5. Заграничный К.А. К вопросу об источниках и объемах поступления нефтяных компонентов в акваторию Черного моря // Инженерный вестник Дона, 2014, №1 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/250/.

6. Шайхиев И. Г., Низамов Р.Х., Степанова С.В. Отходы от переработки шерсти для очистки водных акваторий от нефти // Экспозиция. Нефть. Газ. 2010. № 4. С. 11-14.

7. Maclaren J.F., A. McDermott. Some effects of the sorption of cationic surfactant by wool // J. Text. Inst. 1984. v.75. № 6. pp. 416-423.

8. Броварова О.В. Применение сорбентов растительного происхождения в решении экологических проблем очистки сточных вод // Материалы I Северного социально-экологического конгресса «Естественнонаучные и технико-технологические проблемы Севера». Сыктывкар: КРАГСиУ, 2005. С.19-24.

9. Хлесткий Р.Н., Самойлов Н.А. О ликвидации разливов нефти при помощи растительных отходов // Нефтяное хозяйство. 2000. №7. С.84-85.

10. Hondroulis D. G., Ratowsky I. P., Kinaham X. W., Bergquist-Kingham K. T. Patent 6027652 США, МПКС 02 F 1/28, Process for sorbing liquids using tropical fibers. Applicant and patentee of FyVx Environmental Inc. № 08/832753; declared 04.04.97; published 22.02.00.

11. Аренс В.Ж., Гридин О.М., Яншин А.Л. Нефтяные загрязнения: как решить проблему // Экология и промышленность России. 1999. С.33-36.

12. Минаков В.В., Кривенко С.М., Никитина Т.О. Новые технологии очистки от нефтяных загрязнений. Экология и промышленность России, май 2002, С.7.

13. Артемов А.В. Отраслевая наука льняного комплекса России: проблемы и перспективы, Российский химический журнал, 2003, №5, С.68-75.

14. Чикина, Н.С., Мухамедшин А.В., Анкудинова А.В., Зенитова Л.А., Сироткин А.С., Гарабаджиу А.В. Снижение экологической нагрузки от разливов нефти и нефтепродуктов с помощью сорбента на основе пенополиуретана и отходов зерновых культур // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 6. С. 184-192.
15. Заявка Франции 2425878, В 01 D 15/00, 1979, Заявка РСТ 92/06039, С 02 F 1/28.

References

1. Gol'dberg V.M., Zverev V.P., Arbuzov A.I. i dr. Tekhnogennoe zagryaznenie prirodnykh vod uglevodorodami ego ekologicheskie posledstviya [Anthropogenic pollution of natural waters by hydrocarbons and its ecological consequences]. M.: Nauka, 2001. 125 p.
2. Plachotnik W., Sirakow W., Jaryschkina L. Zeitschrift der OSSHd. 1997. № 6. pp. 7-9.
3. Artemov A.V., Pinkin A.V. Voda: khimiya i ekologiya. 2008. №8. pp.18-24.
4. Makolova L.V. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №3 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/250/.
5. Zagranichnyj K.A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №1 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2014/250/.
6. Shaykhiev I. G., Nizamov R.Kh., Stepanova C.B. Ekspozitsiya. Neft'. Gaz. 2010. № 4. pp. 11-14.
7. Maclaren J.F., A. McDermott. Some effects of the sorption of cationic surfactant by wool. J. Text. Inst. 1984. v.75. № 6. pp. 416-423.
8. Brovarova O.V. Materialy I Severnogo sotsial'no-ekologicheskogo kongressa «Estestvennonauchnye i tekhniko-tekhnologicheskie problemy Severa». Syktyvkar: KRAGSiU, 2005, pp.19-24.



9. Khlestkiy R.N., Samoylov N.A. Neftyanoe khozyaystvo. 2000. №7. pp.84-85.
10. Hondroulis D. G., Ratowsky I. P., Kinaham X. W., Bergquist-Kingham K. T. Patent 6027652 SShA, MPK7 S 02 F 1/28, Process for sorbing liquids using tropical fibers. Zayavitel' I patentoobladatel' FyBxEnviromental Inc. № 08/832753; zayavl. 04.04.97; opubl. 22.02.00.
11. Arens V.Zh., Gridin O.M., Yanshin A.L. Ekologiya I promyshlennost' Rossii. 1999. pp.33-36.
12. Minakov V.V., Krivenko S.M., Nikitina T.O. Noveye tekhnologii ochildki ot neftyanykh zagryazneniy. Ekologiya I promyshlennost' Rossii, may 2002. pp.7.
13. Artemov A.V. Otraselevaya nauka I'nyanogo kompleksa Rossii: problem I perspektivy, Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal, 2003. №5. pp.68-75.
14. Chikina, N.S., Mukhamedshin A.V., Ankudinova A.V., Zenitova L.A., Sirotkin A.S., Garabadzhiu A.V. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2009. № 6. pp. 184-192.
15. Zayavka Frantsii 2425878, V 01 D 15/00, 1979, Zayavka RST 92/06039, S 02 F 1/28.