

С. В. Степанова, В. В. Доможиров, И. Г. Шайхиев

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОВСА НА НЕФТЕ- И ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ

Ключевые слова: отходы переработки зерен овса, сернокислотная обработка, нефтеемкость, водопоглощение.

Исследовано влияние обработки раствором серной кислоты малой концентрации на изменение нефтеемкости, нефтепоглощения и водопоглощения альтернативных сорбционных материалов на основе отходов переработки зерен овса. Показано, что модификация слабоконцентрированными растворами серной кислоты способствует снижению значения водопоглощения и некоторому увеличению значений нефтепоглощения, что связано с изменением структуры поверхности образцов реагентов.

Keywords: waste processing oats, sulfuric acid treatment, oil capacity, water absorption.

The influence of treatment with a solution of sulfuric acid concentration is low on oil intensity change, and water absorption нефтепоглощения alternative sorption materials based on waste processing oats. It is shown that the modification of low-concentration solutions of sulfuric acid reduces the value of water absorption and a slight increase in values нефтепоглощения, due to changes in the structure of the surface of samples reagents.

Увеличивающиеся масштабы производства и повышение требований к качеству воды диктует поиск все более эффективных способов удаления загрязнений из сточных и природных вод, возврата очищенных стоков для повторного использования. К наиболее распространенным веществам, загрязняющим природные и сточные воды, относятся нефть и нефтепродукты (НП). Значительные количества последних попадают во внутренние водоисточники (реки, озера, пруды), при авариях трубопроводов, по которым они транспортируется из районов добычи в места потребления, в результате крушений танкеров, осложнений и аварий при добыче НП в прибрежных и шельфовых зонах, слива балластных и моченных вод в моря и океаны. Также в рамках экономики каждого региона можно выделить большое количество предприятий, основным компонентом загрязнения сточных вод (СВ) которых выступает нефть и НП. По данным Министерства чрезвычайных ситуаций только в Российской Федерации (РФ) происходит от 20 до 30 тысяч больших и малых аварий в год, связанных с попаданием НП в гидросферу.

Среди методов, успешно применяющихся для решения задачи удаления поллютантов из водных сред, сорбционная очистка является одной из наиболее эффективных. К преимуществам сорбционного метода относятся: возможность удаления загрязнений широкой природы практически до любой остаточной концентрации, независимо от их химической устойчивости, отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом.

В настоящее время в мире производится или используется для ликвидации разливов нефти более двух сотен различных сорбентов, которые подразделяют на: неорганические, природные органические и органоминеральные, а также синтетические. Качество последних определяется, главным образом, их емкостью по отношению к нефти и НП, степенью гидрофобности, плавучестью после сорбции и возможностью десорбции НП,

регенерации или экологически чистой утилизации отработанного материала. Применение сорбционных реагентов может сочетаться с механическими методами сбора нефти. При этом механические методы могут применяться как до, так и после применения сорбентов, фиксирующих нефть и предотвращающих образование водонефтяных эмульсий. С точки зрения эколого-экономической целесообразности необходимо придать некую универсальность сорбентам определенного типа, расширить область их применения. Для этого требуется комплексный подход, объединяющий экономические, технологические, производственные аспекты.

Однако сдерживающим фактором использования сорбентов для ликвидации аварийных разливов нефти является их относительная дороговизна. В этой связи в настоящее время актуальным становится задача поиска эффективных и дешевых сорбентов нефти и продуктов ее переработки.

Перспективными реагентами для извлечения нефти являются СМ на основе отходов переработки сельскохозяйственного сырья растительного и животного происхождения [1-10]. Использование последних, являющихся потенциальным местным сырьем для производства СМ, позволяет совместить утилизацию отходов сельскохозяйственного производства с природоохранной деятельностью. Основными достоинствами являются широкая сырьевая база, экологическая чистота, высокая нефтеемкость при сравнительно низкой стоимости.

В рамках ранее проводимых работ по использованию отходов переработки зерновых культур в качестве нефтесорбентов [11-13], исследовались плодовые оболочки зерен овса для удаления разливов нефтей с водной поверхности.

В качестве альтернативных сорбционных материалов исследовались отходы шелушения зерен овса, имеющие следующие физико-механические свойства: насыпная плотность – 0,21 г/см³,

влажность – 8,54 %, зольность – 2,8 %, плавучесть – 83 %.

Надо отметить, что 1 гр. образца содержит 100 - 120 оболочек овса различающихся по длине, толщине и ширине. Проведенными расчетами вычислено, что суммарная площадь, занимаемая 1 гр. ПОЗО, составляет 1,938 м².

Первоначально определялась нефтеемкость ПОО в статических условиях. Для определения нефтеемкости СМ использовались нефти девонского и карбонового отложений, добытые в НГДУ «Елховнефть» ОАО «Татнефть».

Проведенными исследованиями определено, что сорбция нефти происходит в течение первых 5-ти минут контактирования сорбата с ПОЗО. Отмечено, что наибольшее значение нефтеемкости в статических условиях достигается при использовании оболочек овса с карбоновой нефтью. Максимальное значение нефтеемкости в данном случае достигает 5,38 г/г. Наибольшее значение нефтеемкости для девонской нефти составило 4,52 г/г. Также определено значение максимального водопоглощения, которое составило 4,7 г/г. Значение нефтеемкости ПОЗО в динамических условиях составили 2,78 г/г для нефти карбонового отложений, 2,67 г/г – для нефти девонского отложений.

На следующем этапе работы исследовалось влияние параметров химической обработки слабоконцентрированными растворами серной кислоты на сорбционные свойства исследуемого реагента по отношению к нефтям, а так же на изменение гидрофобных и гидрофильных свойств.

Первоначально проводилась обработка оболочек водными растворами H₂SO₄ с концентрацией 0,5-3 % в течении 15 минут. Визуально отмечено, что при контактировании с растворами серной кислоты концентрацией последней более 3 % волокон ПОЗО, последние сильно разрушаются.

Образцы оболочек овса по окончании взаимодействия с растворами серной кислоты 0,5, 1 и 3 % -ной концентрации несколько раз промывались дистиллированной водой, сушились и исследовались на изменение нефтеемкости по отношению к исследуемым нефтям. Значения нефтеемкости образцов ПОЗО, обработанных раствором серной кислоты различной концентрации и типа нефти, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения нефтеемкости в зависимости от концентрации раствора серной кислоты и типа нефти

Концентрация раствора H ₂ SO ₄ , %	Масса сорбированной нефти, г/г	
	девонская нефть	Карбоновая нефть
0,5	3,35	4,06
1	3,84	4,52
3	5,85	6,46
ПОЗО	4,52	5,38

Из данных, приведенных в таблице 1,

очевидно, что наибольшее значение нефтеемкости наблюдается у образца ПОЗО, подвергнутого обработке 3 % -ным раствором H₂SO₄. Далее определялось время контактирования СМ с 3 % -ным раствором H₂SO₄, при котором достигается наибольшее значение нефтеемкости.

Для этого образцы оболочек овса подвергались взаимодействию с 3 % -ным раствором серной кислоты в течении 5, 15, 30, 45 и 60 минут, по окончании контактирования ПОО промывались дистиллированной водой, сушились. У полученных образцов определялись максимальные значения нефтеемкости по отношению к нефтям девонского и карбонового отложений, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения нефтеемкости по отношению к нефтям девонского и карбонового отложений в зависимости от времени контакта с 3 % -ным раствором серной кислоты

Время контакта с раствором H ₂ SO ₄ , мин	Нефтеемкость, г/г	
	Девонская нефть	Карбоновая нефть
5	2,55	4,77
15	5,85	6,46
30	5,83	6,41
45	5,82	6,43
60	5,84	6,3
ПОО	4,52	5,38

Из данных, приведенных в таблице 2, очевидно, что наибольшим значением нефтеемкости обладает образец ПОО, обработанный 3 % -ным раствором серной кислоты в течении 15 минут. Дальнейшее увеличение времени контакта с 3 %-ным раствором серной кислоты, как видно из приведенных в данной таблице данных, не приводит к значительному увеличению нефтеемкости, как в случае с нефтью девонского отложения, так и в случае с нефтью карбонового отложения.

Нефть, которая может находиться в воде в эмульгированном и растворенном виде, также при разливах образует на поверхности воды плавающий слой. При нанесении СМ на поверхность происходит поглощение поверхностью СМ как нефти, так и воды, что уменьшает нефтеемкость реагента. Повышение последнего показателя возможно, по данным литературных источников [11-13], с помощью обработки материалов различными реагентами и физико-химическими методами.

В связи с вышеизложенным, в дальнейшем проводились эксперименты по извлечению нефтяных пленок с водной поверхности. Методика проведения состояла в следующем в следующем: к 50 мл воды в чашках Петри приливалось по 3 мл нефти, что составляло 2,66 гр. для девонской и 2,70 гр. для карбоновой нефти соответственно. На поверхность нефтяных пленок присыпалось по 1 гр заранее взвешенного сорбционного материала. По истечении определенных промежутков времени (5-60 минут) образцы ПОЗО с сорбированными нефтью и водой извлекались, взвешивались и в чашках Петри с

помощью экстракцией CCl_4 определялось остаточное количество нефтей. По разнице масс определялось количество сорбированной нефти и, соответственно, количество поглощенной воды (табл. 3).

Таблица 3 – значения сорбированной нефти и воды исходными и кислотообработанными образцами ПОЗО после 60-ти минутного контактирования

Образец сорбционного материала	Вид нефти	
	Девонская	Карбоновая
<i>Нефтепоглощение, г/г</i>		
Исх. ПОЗО	2,23	2,57
ПОЗО + H_2SO_4 (3 % раствор, 15 мин)	2,58	2,67
<i>Водопоглощение, г/г</i>		
Исх. ПОЗО	1,79	0,88
ПОЗО + H_2SO_4 (3 % раствор, 15 мин)	0,68	0,45

Проведенными экспериментами определено, что после 60 –ти минутного контактирования СМ с сорбатами степень удаления исходными СМ составила 83,8 % и 95,2 %, кислотообработанными образцами ПОЗО – 97,0 и 98,9 % для нефтей девонского и карбонового отложений, соответственно. К тому же, как следует из приведенных в табл. 3 данных, наблюдается более чем в 2 раза снижение водопоглощения.

Таким образом, по результатам, представленным в таблицах 2 и 3, очевидно, что обработка СМ слабыми растворами серной кислоты способствует снижению значения водопоглощения и некоторому увеличению значений нефтепоглощения, что может быть связано с изменением структуры поверхности образцов и гидрофильности.

Так же поверхность исходного ПОО и образца, обработанного раствором серной кислоты, исследовалась при помощи сканирующего электронного микроскопа (рис. 1). Определено, что образцы реагента, обработанные растворами серной кислоты низкой концентрации, обладают нерегулярной поверхностью, характеризующейся наличием асимметричных пор и открытой пористой структуры, которые могут обуславливать эффективную сорбцию НП за счет развитой внутренней поверхности.

Кроме того, обработка оболочек зерен овса растворами серной кислоты низкой концентрации затрагивает и внутренние области биополимеров, входящих в состав ПОЗО. Данное обстоятельство выражается в этерификации и гидролизе целлюлозы, лигнина и других природных полимеров в составе СМ, что показано данными ИК- спектроскопии, и разрыхлении внутренних структур реагента. Подтверждением сказанному служат рентгенограммы исходного и кислотообработанного образцов ПОЗО (рис. 2).

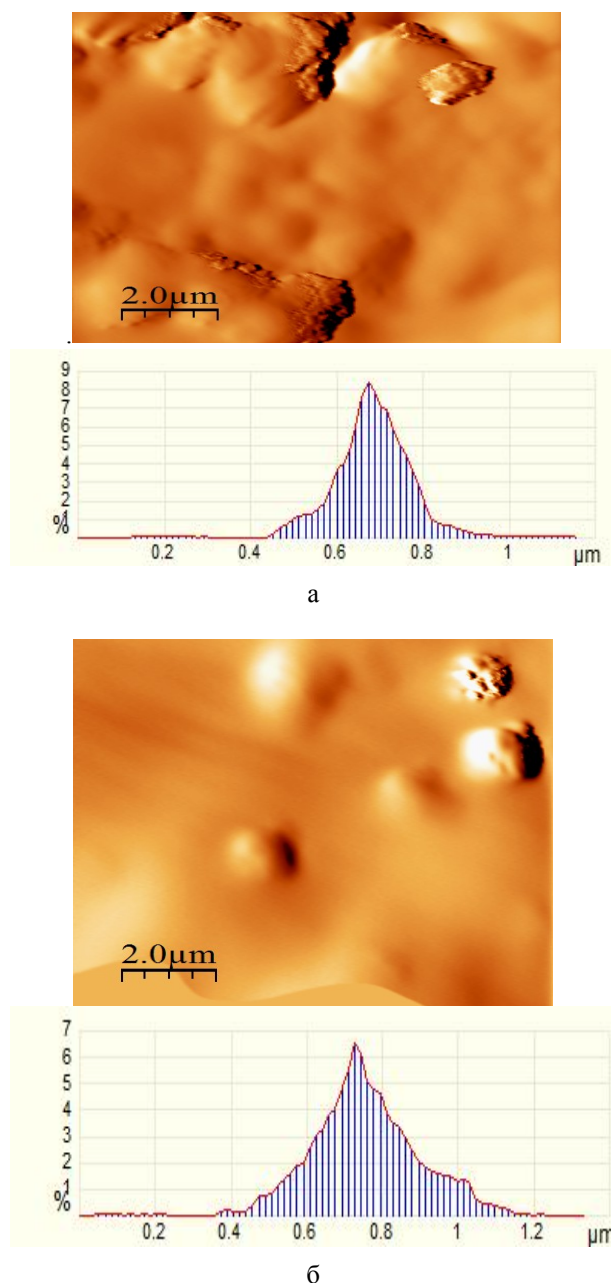


Рис. 1 – микрофотографии поверхности и гистограммы распределения высоты подъема выступающих частей: а) исходной ПОЗО, б) кислотообработанного образца

Анализ рентгенограмм показал, что кислотная обработка способствует снижению кристалличности за счет увеличения аморфности внутренних структур исследуемого реагента. По всей видимости, данное обстоятельство позволяет несколько повысить нефтеемкость исследуемого СМ.

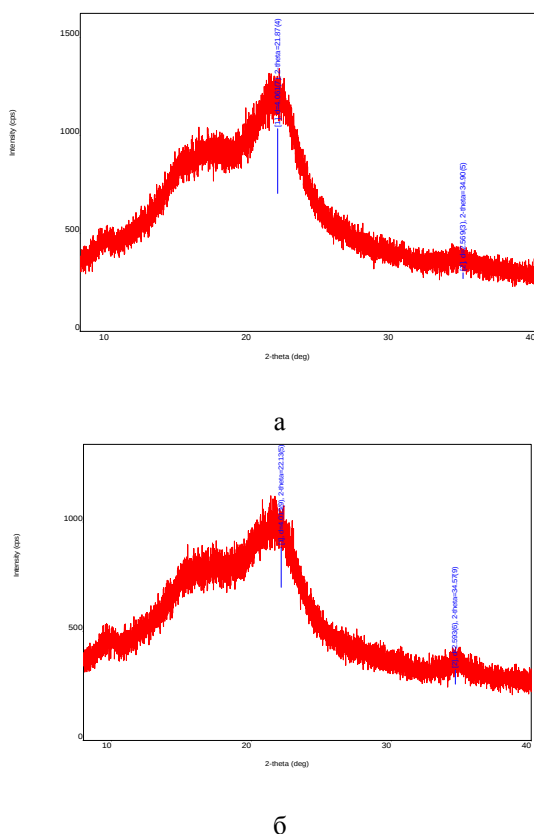


Рис. 2 - Рентгенограммы ПОЗО: а) исходный образец; б) обработанный 3 % раствором H_2SO_4 , 15 минут

Таким образом, по результатам проделанной работы сделаны следующие заключения:

- найдены оптимальные параметры обработки оболочек зерен ячменя растворами серной кислоты малой концентрации, приводящие к увеличению нефтеемкости исследуемых СМ.
- показано, что оптимальная продолжительность обработки ПОЗО 3 %-ным раствором серной кислоты для улучшения поглотительной способности составляет 15 минут;
- анализ фотографий поверхности реагентов показал, что воздействие химической обработки

способствует изменению наружного слоя оболочек овса, а методами рентгенографии установлено снижение кристалличности кислотообработанных образцов ПОЗО.

Литература

1. Н.А. Собгайда, Ю.А. Макарова, Л.Н. Ольшанская, *Химическое и нефтегазовое машиностроение*, 3, 37-41 (2010).
2. Н.А. Собгайда, *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного ун-та*, 52, 44-49 (2011).
3. Н.А. Собгайда, Л.Н. Ольшанская, *Ресурсосберегающие технологии применения сорбентов для очистки сточных вод от нефтепродуктов*. Изд. Центр «Наука», Саратов, 2010. 148 с.
4. Н. А. Собгайда, Л. Н. Ольшанская, К. Н. Кутукова, Ю. А. Макарова, *Экология и промышленность России*, 1, 36-38 (2009).
5. Б. А. Темирханов, З. А. Темердашев, Б. Д. Елецкий, О. А. Шпигун, *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 5, 19-21 (2005).
6. И.Г. Шайхиев, Э.М. Хасаншина, И.Ш. Абдуллин, С.В. Степанова, *Вестник Казанского технологического университета*, 8, 165-171 (2011).
7. И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, И.Ш. Абдуллин, С.В. Фридланд, *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 4, 24-27 (2010).
8. И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, С.В. Степанова, *Экспозиция Нефть Газ*, 4, 11-14 (2010).
9. И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, А.И. Шмыков, *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 3, 9-12 (2008).
10. И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, С.В. Степанова, С.В. Фридланд, *Вестник Башкирского университета*, 15, 2, 304-306 (2010).
11. И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, С.М. Трушков, И.Ш. Абдуллин, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 129-135 (2011).
12. И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, В.В. Доможиров, И.Ш. Абдуллин, *Вестник Казанского технологического университета*, 12, 110-117 (2011).
13. О.А. Кондаленко, И.Г. Шайхиев, С.М. Трушков, *Экспозиция Нефть Газ*, 5, 46-50 (2010).