

Введение Татарстан является нефтедобывающей республикой, по трубопроводам нефть перекачивается в различные уголки страны, страны ближнего и дальнего зарубежья. Эти трубопроводы проходят под землей и под водой. Часто, особенно в воде, в трубах в результате коррозии появляются трещины, через которые нефть начинает просачиваться наружу. Тонны нефти попадают в воду. В связи с возрастанием аварийности систем трубопроводного, железнодорожного и автомобильного транспорта нефти и нефтепродуктов и обострением проблемы охраны окружающей среды в перечень чрезвычайных ситуаций входит и ликвидация аварийных разливов нефти. Сбор нефти сорбентами является одним из возможных методов ликвидации разливов, когда работа других нефтесорбных средств и специализированных плавсредств затруднена (малые глубины, ограниченные площади и т.д.) [1]. Все более широкое распространение находят материалы из отходов растительного сырья: рисовая, гречневая, ячменная шелуха, скорлупа фруктовых косточек, кокосовых и миндальных орехов, шелуха лука, льняная костра и т.д. [2-4]. В качестве сорбентов растительного происхождения так же можно использовать лиственный опад, который ежегодно образуется в больших количествах и вывозится на свалки. Такое использование природного материала является весьма нерациональным. Достоинствами данного типа материалов является их широкое распространение, дешевизна, высокая эффективность и воспроизводимость. Поскольку при озеленении городских территорий и создании противошумовых лесополос вдоль автомобильных трасс между города наиболее часто используют именно березы, липы и тополя, то основу смета как отхода составляет лиственный опад именно этих видов деревьев-озеленителей [5]. Так как лиственный опад включает два основных компонента: лигнин и целлюлоза. Целлюлоза является сорбционно-активным полимером, поэтому используется для создания различного рода сорбентов, мембран и катализаторов. В последние годы наметилась тенденция к использованию волокнистых комплексообразующих сорбентов для выделения микроэлементов из промышленных сточных вод. Целлюлозосодержащие волокнистые сорбенты высокоэффективны при сорбции ионов тяжелых металлов, концентрировании индикаторных количеств радионуклидов. Они обладают более высокими кинетическими характеристиками по сравнению с гранулированными или пористыми сорбционными материалами. Кроме того, целлюлозосодержащие материалы проявляют селективность, легко регенерируются и сохраняют работоспособность в водно-органических средах. На кафедре инженерной экологии КНИТУ уже проводилось ряд исследований по изучению возможности использования различного вида опада в качестве сорбционного материала [6]. Результаты экспериментов показали, что наилучшей нефтеемкостью обладает березовый опад. Следовательно, целью данной работы явилось увеличение сорбционных свойств листового опада березы путём обработки растворами

кислот при и различных температурах. Экспериментальная часть Исходный продукт – осенний березовый опад (2012 г), в качестве сорбата использовалась девонская нефть Тумутукского месторождения (Республика Татарстан). Модифицирование образцов проводилось следующим образом: в колбы объемом 250 мл наливалось 200 мл раствора 0,1 N серной кислоты (ледяной уксусной кислоты) и помещалось 20 г березового опада. Содержимое тщательно перемешивалось на мешающем устройстве в течение 20 минут. Обработка образцов проводилась при температурах 75°C и 20°C. Затем модификаты отделялись от раствора кислоты через фильтровальную бумагу и высушивались при комнатной температуре до постоянной массы. Введены обозначения образцов: № 1 – березовый опад; № 2 – березовый опад, обработанный 1 N раствором серной кислоты при температуре 20°C; № 3 – березовый опад, обработанный 1 N раствором серной кислоты при температуре 75 °C; № 4 – березовый опад, обработанный ледяной уксусной кислотой при температуре 20 °C; № 5 – березовый опад, обработанный ледяной уксусной кислотой при температуре 75 °C. Характеристики образцов – березового опада и модификатов на ее основе (таблица 1), определялись по методикам, изложенным в [7]. Далее в работе исследовались размеры пор и изменение поверхности образцов с помощью микроскопа Микромед Р-1 с видеоокуляром dcm 130. Определение нефтеемкости (водопоглощения) проводилось по следующей методике: в чашки Петри помещалась латунная сетка, наливалось по 20 мл девонской нефти (воды 50 мл) и сплошным слоем наносился исследуемый образец массой 1 г. Через определенные промежутки времени (5, 15, 30, 45, 60 мин) образцы изымались, после стекания некоторой части нефти (воды), они взвешивались на лабораторных весах марки ВЛТ-150П до постоянной массы. Для имитации нефтяного загрязнения в чашки Петри помещалась латунная сетка, помещалось 50 мл дистиллированной воды и сверху наливалось 7 мл нефти. Затем 1 г образца сплошным слоем наносился на поверхность нефтезагрязненной воды. Далее эксперимент проводился аналогично описанному выше. Остаточное содержание нефти в воде определяется методом экстракции [7]. Результаты и их обсуждение

Таблица 1 – Характеристики образцов

Характеристика сорбента	№ образца № 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	Суммарный объем пор по воде, см ³ /г
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	3,11	3,55	3,53	5,24	5,66	
Насыпная плотность, г/см ³	0,19	0,21	0,195	0,18	0,19	
Влажность, %	4,54	4,96	4,6	5,55	7	
Зольность, %	0,38	0,72	0,56	0,17	0,34	
Плавучесть, %	58,3	59,3	58,7	67,5	65,4	

Анализируя данные, полученные при микроскопировании, рассчитали размеры пор для каждого образца: № 1 – 25×27 мкм; № 2 – 10,4×8,3 мкм, № 3 – 17×10 мкм, № 4 – 31,2×192 мкм, № 5 – 192×25 мкм. Далее в работе исследовалась сорбционная способность в статических условиях данного вида отходов и его модификатов применительно к девонской нефти. При использовании образцов массой 1 г для сорбции девонской нефти получили следующие показатели нефтеемкости в зависимости от времени,

представленные на рисунке 1. Кривые, полученные в ходе экспериментов, можно отнести к изотермам 1 типа, которая характерна для адсорбции на гладкой поверхности. Из графика зависимости емкости сорбентов от времени (рис. 1а) видно, что поглощение нефти березовым опадом и его образцами с течением времени идет неравномерно, и с увеличением времени нефтеемкость сорбента увеличивается. а) б) Рис. 1 – Нефтеемкость образцов: а) в статических условиях; б) в динамических условиях

Анализируя построенные по результатам исследований кривые можно сделать вывод о том, что полное насыщение сорбента происходит при времени контактирования 45 мин. Образец № 5 имеет большую сорбционную емкость в статических условиях по отношению к нефти (14,31 г/г), а наименьшую – образец № 1 (12,30 г/г). Затем исследовалась сорбционная способность в динамических условиях данного вида отхода и его модификатов применительно к девонской нефти (рис. 1б). Из гистограммы, представленной на рисунке 1б, видно, что нефтеемкость образцов № 4 и № 2 в динамических условиях больше, и составляют 3,72 г/г и 3,69 г/г, соответственно. Наименьший показатель динамической сорбционной емкости по отношению к нефти имеет образец № 5 – 3,18 г/г. Сравнительный анализ полученных результатов сорбционной емкости по отношению к девонской нефти в статистических и динамических условиях для всех исследованных образцов показал, что модифицирование березового опада уксусной кислотой является наиболее эффективным. Образцы № 4 и № 5 имеют высокие значения насыпной плотности (0,20 и 0,194 г/см³), которые непосредственно связаны с показателем нефтеемкости. У данных образцов (№ 4 и № 5) наблюдалось большее количество пор, которые характеризуются большими размерами – $5,99 \cdot 10^{-3}$ мм² и $4,79 \cdot 10^{-3}$ мм², соответственно. Исходя из этого, можно сделать вывод, что данные образцы должны показать наилучшие результаты по нефтеемкости, что и подтверждается экспериментально. Так модификат № 5 лучше всего поглощает нефть в статистических условиях, по сравнению с другими образцами (71,02%), а образец № 4 – в динамических условиях (3,72 г/г). Таким образом, березовый опад, обработанный раствором уксусной кислотой является эффективным сорбентом для ликвидации аварийных разливов нефти на гладкой поверхности. Особый интерес представляет удаление нефти с поверхности воды. При ликвидации нефтяных разливов сорбентами, кроме нефти, поглощается и вода, поэтому далее в работе определялось водопоглощение образцов (рис. 2). Рис. 2 – Зависимость водопоглощения образцов от времени Рис. 3 – Зависимость суммарной сорбционной емкости образцов от времени

Очевидно, что насыщение образцов водой наступает после 30 мин от начала контактирования. Модификация в данном случае способствует уменьшению водопоглощения. Так образец № 1 (березовая листва) имеет наибольшее значение водопоглощения – 8,17 г/г, а наименьшее – наблюдалось у образца № 2 (6,22 г/г). Данное обстоятельство может быть связано с тем, что в результате обработки

березового опада кислотами происходит дегидратация (процесс этерификации), т.е. образуются эфирные структуры, последние в свою очередь проявляют гидрофобные свойства. Далее в работе проводилась имитация аварийного разлива нефти. При использовании березового опада и его образцов получили данные, представленные на рисунке 3, которые показали, что наибольшую эффективность очистки имеет образец № 4 (98,55%). Для оценки сорбционных свойств каждого образца определялся показатель качества сорбции по формуле: $P = (a \cdot P) / (100 \cdot B)$, где а - нефтеемкость г/г; Р - плавучесть, %; В - водопоглощение, г/г. Показатель качества для исследованных в работе образцов представлен в таблице 2. Таблица 2 - Показатель качества сорбции образцов № образца № 1 № 2 № 3 № 4 № 5 Показатель качества 0,92 1,28 1,12 1,44 1,34 Следовательно, анализируя полученные данные, при удалении девонской нефти с водной и гладкой поверхности наилучшие показатели по исследуемым параметрам (нефтеемкость, плавучесть, водопоглощение, остаточное содержание нефти и др.) достигались при модифицировании березовой листвы раствором ледяной уксусной кислоты при температуре 20°C, что позволило достигнуть эффективности очистки 98,55%.