

ОТХОДЫ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ШЕРСТИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ АКВАТОРИЙ ОТ НЕФТИ

WASTE OF PROCESSING OF WOOL FOR REMOVE WATER FROM OIL

УДК 628.543.5.665

И.Г. ШАЙХИЕВ
Р.Х. НИЗАМОВ
С.В. СТЕПАНОВА

кандидат технических наук, доцент, кафедра инженерной экологии
ГОУ ВПО «КГТУ»
аспирант, кафедра инженерной экологии ГОУ ВПО «КГТУ»
кандидат технических наук, доцент, кафедра инженерной экологии
ГОУ ВПО «КГТУ»

Казань
ildars@inbox.ru

I.G. SHAYNIEV
R.KH. NIZAMOV
S.V. STEPANOVA

Ph.D, KG TU
postgraduate student, KG TU
Ph.D, KG TU

Kazan

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

Отходы переработки шерсти, сорбционные материалы, нефть, нефтеемкость, водопоглощение, модификация кислотами

KEYWORDS:

waste of processing of a wool, sorbet materials, petroleum, petroleum-capacity, water absorption, updating by acids

Исследованы в качестве сорбционных материалов для улавливания нефти с твердой и водной поверхностями отходы от переработки шерсти в производстве валяльно-войлочных изделий (кноп). Определены максимальная нефтеемкость по отношению к нефтям девонского и карбонового отложений, добытых в НГДУ «Елховнефть» ОАО «Татнефть» и найдены значения нефте- и водопоглощения. Изучена возможность увеличения сорбционными материалами гидрофобных свойств путем обработки растворами кислот. Показано, что модификация кислотами способствует снижению водопоглощения. Методами ИК-спектроскопии и электронного микроскопирования показано, что обработка кислотами приводит к изменению структуры и поверхности сорбционных материалов.

The waste of the wool processing in manufacture of felt products is investigated in quality absorb materials for catching of petrol from firm and water surfaces. The maximum petroleum's capacity toward to the Devonian petroleum and carbon deposit discovered in DPGD «ELHOV-PETROLEUM» OS «Tatneft» The petroleum and water values absorptions are found too. The possibility of increasing of sorbet materials of waterproof properties by processing with solutions of acids is studied. It is shown, that updating by acids promotes water absorption decrease. The methods of infrared-spectroscopy and electronic microscopy show that processing by acids leads to the structure and surface changes of materials.

Основными источниками загрязнений нефтью и нефтепродуктами (НП) объектов окружающей среды являются нефтедобывающие предприятия, системы перекачки и транспортировки, нефтяные терминалы и нефтебазы, хранилища НП, железнодорожный транспорт, речные и морские нефтеналивные танкеры, автозаправочные комплексы и станции.

Аварийные разливы нефти и НП происходят повсеместно как в Российской Федерации, так и в других странах. Показательным является авария на нефтяной платформе в Мексиканском заливе, принадлежащей компании «British Petroleum», приведшая к экологической катастрофе в масштабах целого региона. Потери нефти и НП в Российской Федерации за счет аварийных ситуаций и несоблюдения производственной дисциплины и техники безопасности достигают 4,8 млн. т ежегодно.

Существует большое разнообразие способов локализации проливов НП. Одним из наиболее существенных методов защиты окружающей среды, особенно гидросферы, является локализация разливов НП сорбционными материалами. В настоящее время одной из приоритетных современных задач по защите окружающей среды является поиск высокоэффективных сорбционных материалов для удаления нефти и НП.

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

Разработаны весьма эффективные сорбенты искусственного происхождения, которые имеют весьма высокую нефтеемкость по сорбированным НП – более 20 г НП на 1 г сорбента.

Однако, в соответствии с требованиями предъявляемыми к разработке сорбентов (эффективность, величина относительной сорбции, стоимость, доступность, сезонность, экологическая чистота затраты на доставку сырья, затраты на переработку, утилизацию, захоронение, экологическая безопасность процессов переработки использованных сорбентов) выгоднее всего

в настоящее время использовать реагенты растительного происхождения. Последние также не всегда удовлетворяют по таким параметрам как стоимость, в первую очередь, и сезонность. В связи с вышеизложенным в настоящее время ведутся интенсивные поиски сорбентов НП, обладающих высокой сорбционной емкостью и низкой стоимостью. Названным условиям отвечают отходы животного и растительного происхождения.

Исследована возможность применения древесной щепы и опилок, модифицированного торфа, высушенных зернопродуктов, шерсти, макулатуры, лузги гречихи, шелухи овса и риса, камышовой сечки и других отходов [1-5] в качестве сорбентов НП.

Использование всех этих материалов, являющихся потенциальным местным сырьем для производства сорбентов, позволяет совместить ликвидацию отходов сельскохозяйственного производства с природоохранной деятельностью.

Нефтепоглощающая способность растительных отходов является главным критерием, который следует учитывать при производстве того или иного вида сорбента, поскольку нефтеемкость производимого сорбента на прямую зависит от изначальной нефтеемкости чистого сырья. Еще одним из основных факторов, характеризующих качество сорбентов является поглощение ими ►

СОКРАЩЕНИЯ:

НП – нефтепродукты
СМ – сорбционный материал

кноп-К – кноп, производства ОАО «Кукморский валяльно-войлочный комбинат»
кноп-Я – кноп, производства ООО «Ярославская фабрика валяной обуви»

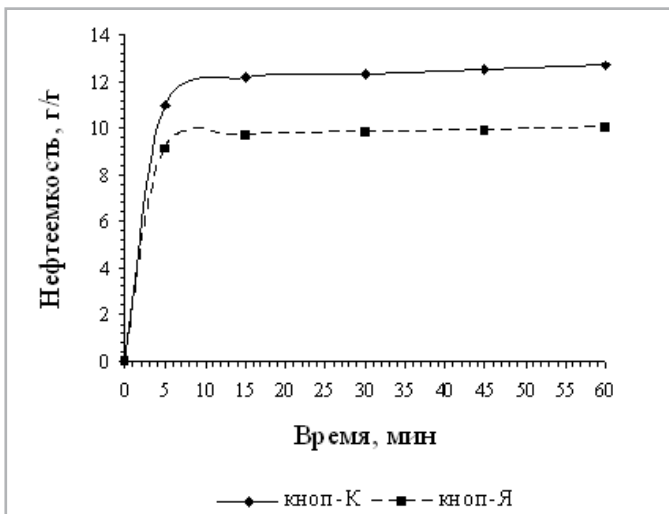


Рисунок 1. Суммарное поглощение воды и нефти в зависимости от времени контакта и вида модификата

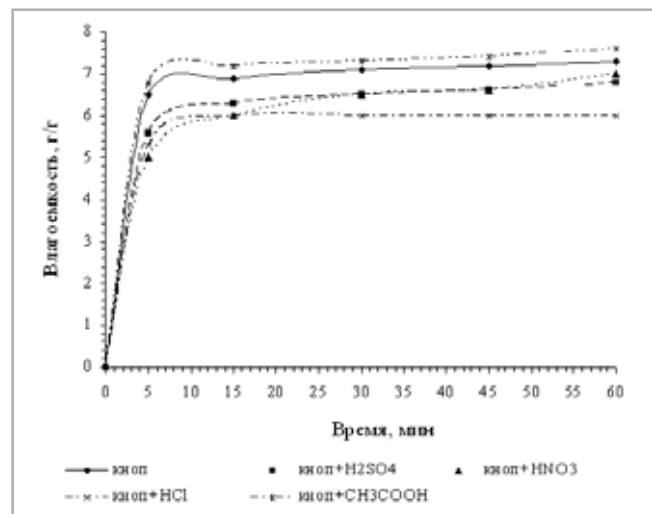


Рисунок 2. Зависимость водопоглощения от времени контакта и вида сорбента

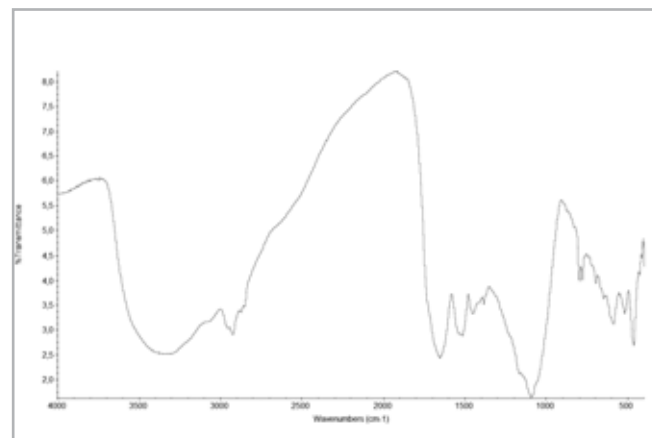
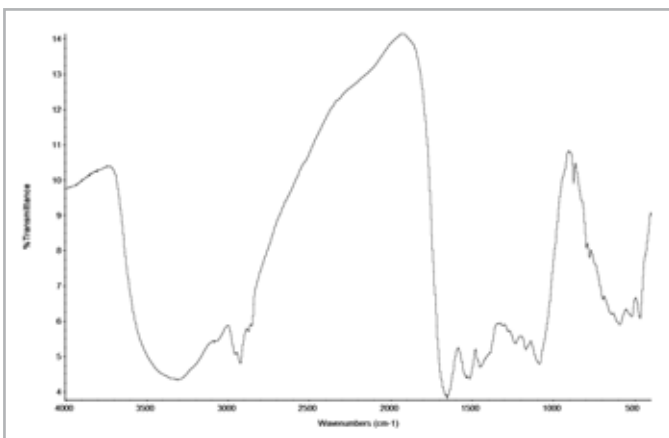


Рисунок 3. ИК – спектры: а) кнопа-К; б) кнопа-К, обработанного 3%-ным раствором H₂SO₄, в течение 15 мин

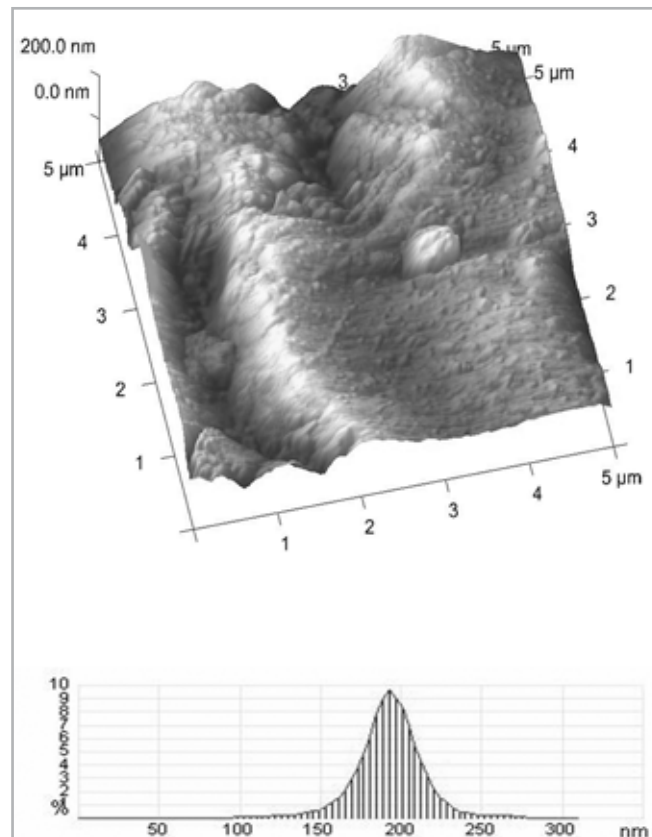
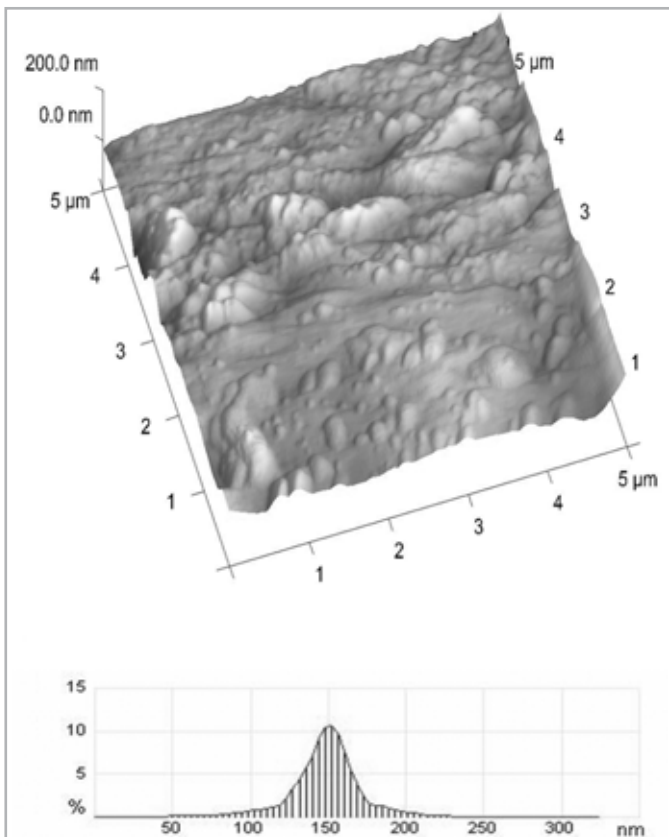


Рисунок 4. Микрофотографии поверхности: а) кнопа-К, б) кнопа-К, обработанного раствором серной кислоты (увеличение 100 000 раз)

воды. Впитывая влагу в той или иной степени растительные сорбенты увеличивают вес, в результате чего ухудшается их плавучесть, а также нефтеемкость, поскольку часть порового пространства занимает водная фаза.

Одним из лучших природных сорбентов является шерсть: 1 кг последней может поглотить до 8-10 кг нефти, при этом природная упругость шерсти позволяет отжать большую часть легких фракций нефти. Именно этим сорбционным материалом предложено поглощать разливы нефти в Мексиканском заливе после аварии на нефтедобывающей платформе. Однако, после нескольких отжимов, шерсть превращается в битуминизированный войлок и становится непригодной для использования [6].

Высокая цена шерсти (более 20 руб/кг) и строгие требования к хранению (шерсть очень привлекает грызунов, насекомых, претерпевает биохимические превращения) не позволяют считать ее сколько-нибудь перспективным сорбентом. С учетом вышеизложенного, перспективным видится использование в качестве сорбентов нефти и НП отходов от переработки шерстяного сырья.

В данной работе в качестве сорбционных материалов (СМ) нефти и НП исследованы отходы переработки шерсти, так называемый кноп-шерстяные волокна короткой длины, образующиеся при шероховке валяльно-войлочных изделий. Для исследований использовались кнопки, образующиеся на ОАО «Кукморский валяльно-войлочный комбинат» (кноп-К) и ООО «Ярославская фабрика валяной обуви» (кноп-Я). Следует отметить, что на указанных предприятиях применяются несколько различные технологии производства валяной обуви. Так, например, шерсть, применяемая для изготовления валяной обуви на ООО «Ярославская фабрика валяной обуви», проходит стадию кислотования разбавленным раствором серной кислоты, а на ОАО «Кукморский валяльно-войлочный комбинат» используется безкислотная технология производства.

В качестве сорбата использовалась нефть карбонового отложения, добытая НГДУ «Елховнефть» ОАО «Татнефть» с показателями, приведенными в таблице 1.

Эксперимент по определению нефтеемкости исследованного сорбционного материала (СМ) в статических условиях проведен следующим образом: в чашки Петри наливалось по 35 мл нефти и помещались латунные сетки диаметром несколько менее диаметра чашек. Затем на слой нефти сплошным слоем наносились исследуемые СМ массой 1 г. Через определенные промежутки времени с помощью сетки снимался исследуемый образец сорбента с сорбатом, давалась возможность стечь избыточному количеству нефти, после чего он взвешивался на лабораторных весах. Нефтеемкость в статических условиях вычислялась как отношение массы поглощенного НП к массе СМ:

$$a = m_{\text{погл}} / m_{\text{сорб}}$$

где $m_{\text{погл}}$ – масса поглощенного НП, г; $m_{\text{сорб}}$ – масса СМ, г.

Анализ зависимостей массы поглощенной нефти от времени взаимодействия с СМ, представленных на рис. 1 показал, что кривые

№	Наименование показателя	Размерность	Значения
1	Температура нефти при условиях измерений объема	°С	29,0
2	Давление нефти при условиях измерений объема	МПа	1,29
3	Плотность нефти при температуре и давлении в условиях измерений объема	кг/м ³	892,2
4	Плотность нефти при 20 °С	кг/м ³	901,3
5	Плотность нефти при 15 °С	кг/м ³	902,2
6	Массовая доля воды	%	0,09
7	Массовая концентрация хлористых солей	мг/л (%)	60 (0,0067)
8	Массовая доля механических примесей	%	0,0069
9	Массовая доля серы	%	3,51
10	Давление насыщенных паров	кПа (мм. рт. ст.)	54,4 (408)
11	Массовая доля сероводорода	млн ⁻¹ (ppm)	343,0
12	Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме	млн ⁻¹ (ppm)	12,1

Таб. 1. – Паспорт качества карбоновой нефти

Сорбционный материал	Суммарное значение нефте- и водопоглощения, г/г	водопоглощение, г/г	нефтепоглощение, г/г	Степень удаления нефти, %
кноп	8,78	2,50	6,28	99,9
кноп + H ₂ SO ₄	8,68	2,41	6,27	99,8
кноп + HNO ₃	8,56	2,29	6,27	99,8
кноп + HCl	8,23	1,95	6,27	99,8
кноп + CH ₃ COOH	8,34	2,07	6,27	99,8

Таб. 2. – Значения суммарного поглощения нефти и воды, нефте- и водопоглощения модификатов кнопа

имеют гиперболический вид и сорбция нефти происходит в течение первых пяти минут контактирования СМ с кнопками. Отмечено, что в течение пятнадцатиминутного контактирования нефтеемкость при использовании кнопа-К достигает 11,36 г/г, а кнопа-Я – 9,7 г/г.

Нефтеемкость исследованных СМ, определенная в динамических условиях, для кнопа-К составила 12,83 г/г, а для кнопа-Я – 10,70 г/г.

Результаты экспериментов показали, что кноп-К является лучшим СМ нефти по сравнению с кнопом-Я. Но при нанесении СМ на НП, находящийся в эмульгированном, растворенном виде и образующий на поверхности воды плавающий слой, вместе с поглощением НП происходит также поглощение воды, что уменьшает нефтеемкость СМ. Повышение последнего показателя возможно, по данным литературных источников [7], с помощью модификации СМ.

Далее в работе исследовалось влияние параметров химической обработки СМ раствором серной кислоты различной концентрации на его сорбционные свойства по отношению к нефти, а так же на гидрофобные и гидрофильные свойства.

Предварительно проведенные эксперименты показали, что при контактировании с растворами серной кислоты концентрации более 3% волокон шерсти сильно разрушаются, а при обработке 5%-ным раствором кноп растворяется и превращается в гель. Поэтому для дальнейших исследований выбраны водные растворы H₂SO₄ с концентрацией 0,5-3% для химической обработки кнопа-К

Модификация кнопа-К проводилась следующим образом: образцы СМ подвергались контактированию с раствором серной кислоты с концентрацией 0,5, 1 и 3% в течение 15, 30, 45 и 60 мин, промывались дистиллированной водой до нейтральной среды, сушились и

исследовались на изменение нефтеемкости.

Проведенными экспериментами найдено, что наибольшим значением нефтеемкости обладает образец кнопа-К, обработанный 3% раствором серной кислоты в течение 15 мин.

Для получения наиболее полной картины воздействия химической модификации на СМ исследовано влияние различных кислот на сорбционные свойства кнопа-К. Для этого производилась обработка образцов кнопа-К 3%-ными растворами H₂SO₄, HNO₃, HCl и CH₃COOH в течение вышесказанного промежутка времени.

Полученные после химической обработки модификаты кнопа использовались для исследования сорбции нефти с водной поверхности. Для этого к 50 мл дистиллированной воды, находящейся в чашке Петри, приливалось 7 мл нефти для имитации разлива последней на поверхности водных объектов. Дальнейший ход проведения эксперимента аналогичен описанному ранее. Остаточное содержание нефти в воде после проведения сорбции определялось методом экстракции. Для этого в делительную воронку из чашек Петри сливался остаток нефтезагрязненной воды после удаления кнопа с сорбированной водой и нефтью, добавлялось 20 мл CCl₄ и содержимое воронки интенсивно встряхивалось. CCl₄ экстрагировал остатки нефти и по окончании встряхивания наблюдалось образование двух несмешивающихся слоев: нижний слой состоял из четыреххлористого углерода и экстрагированного нефтепродукта, а верхний – из воды. Нижний слой сливался в предварительно взвешенный бюкс и выпаривался при температуре 100 °С до постоянной массы. Далее бюкс взвешивался и по разнице масс определялось остаточное количество нефти в чашке Петри. Количество сорбированной нефти на поверхности ►

исследуемых СМ определялось по разнице масс прилитой на поверхность воды нефти и остатком нефтепродуктов в чашке Петри.

Полученные данные приведены в таблице 4, из которых видно, что обработка шерстяного волокна растворами кислот способствует некоторому снижению значения водопоглощения при одинаковых значениях нефтепоглощения, что связано с малым количеством нефти на поверхности воды и высокой нефтеемкостью. Очевидно, что взаимодействие кнопа с растворами кислот приводит к увеличению гидрофобных свойств СМ.

Для подтверждения данного обстоятельства был проведен параллельный эксперимент с дистиллированной водой. На рис. 2 приведены зависимости поглощения воды от времени контакта с исследуемыми СМ. Модификация в данном случае способствует уменьшению водопоглощения, кроме образца кнопа, обработанного раствором уксусной кислоты.

Для подтверждения химического воздействия растворов кислот на СМ проведены ИК-спектрометрические исследования исходных и обработанных в слабом растворе H_2SO_4 образцов волокон кнопа-К (рис. 3).

В результате обработки кнопа слабым раствором кислоты происходит дегидратация, обусловленная протеканием процесса этерификации, т.е. образования эфирных группировок, придающих кератину шерсти гидрофобные свойства.

Подтверждением образования новых связей служат ИК-спектры чистого кнопа и его модификата, обработанного раствором H_2SO_4 , на которых наблюдается

увеличение интенсивности пика в области 1100 см^{-1} , соответствующее колебаниям С-О-С группировки и изменение характера спектра в области $400-800\text{ см}^{-1}$. Очевидно, что в данном случае происходит химическая модификация кератина шерсти под действием органических и неорганических кислот, связанная с образованием новых химических связей. Однако, учитывая сложность строения волокна шерсти, в состав которого входит 21 аминокислота, более конкретная интерпретация ИК-спектров модификатов кнопа после обработки кислотами не представляется возможной. По всей видимости, данные изменения в структуре кератина и являются объяснением разницы сорбционной емкости вышеуказанных отходов по отношению к НП.

Таким образом, обработка кнопа химическими реагентами приводит не только к изменению химического состава волокна шерсти, но и к изменению структуры поверхности, что показано на рис. 4. Как видно из рисунка, воздействие на кноп серной кислоты способствует раскрытию чешуек кутикулы и разволокнутию коркового слоя волокон шерсти, о чем говорит распределение чешуек по высоте. Так, для немодифицированного кнопа наибольшее количество (10%) чешуек имеют высоту 150 нм. Обработка кнопа раствором H_2SO_4 приводит к увеличению высоты наибольшего количества (10 %) чешуек до 200 нм.

Таким образом, по результатам проделанной работы определены параметры взаимодействия растворов кислот для увеличения нефтеемкости и гидрофобных свойств отходов от переработки шерстяного сырья. ■

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003.– 268 с.
2. Самойлов Н.А., Хлесткин Р.Н., Шеметов А.В., Шаммазов А.А. Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. М.:Химия, 2001.- 192 с.
3. Каблов В. Ф. Разработка способов ликвидации аварийных разливов нефти на поверхности воды и грунта / В. Ф. Каблов, Ю. П. Иощенко, А. Ю. Жидков // Наука – производству. – 2005. - № 1. – С. 13-17.
4. Темирханов Б. А. Оценка эффективности использования некоторых углеродсодержащих сорбентов при очистке поверхностных вод от нефти и нефтепродуктов / Б. А. Темирханов, З. А. Темердашев, Б. Д. Елецкий, О. А. Шпигун // Защита окр. среды в нефтегазовом комплексе. – 2005. - № 5. – С. 22-23.
5. Сироткина Е. Е. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов / Е. Е. Сироткина, Л. Ю. Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – т. 13. - № 3. – С. 359-377.
6. Артемов А. В. Современные технологии очистки нефтяных загрязнений / А. В. Артемов // НефтьГазПромышленность.- 2004.- № 4 – 38 с.
7. Masri M. S. Effect of chemical modification of wool on metal ion binding / M. S. Masri, M. Friedman // J. Appl. Polym. Sci.- 1974.- vol. 18.- № 8.- P. 2067-2077

НЕФТЬ. ГАЗ. ХИМИЯ

12-я межрегиональная выставка технологий и оборудования для нефтяной, газовой и химической промышленности

ПЕРМЬ / 26-29 ОКТЯБРЯ 2010