

УДК 628.34

Волокнистые древесно-полистирольные сорбенты для ликвидации нефтяных загрязнений

**Е.В. Веприкова^а, Е.А. Терещенко^а,
Н.В. Чесноков^{а,б,*}, Б.Н. Кузнецов^{а,б}**

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок*

^б *Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 4.03.2011, received in revised form 11.03.2011, accepted 18.03.2011

Показана возможность получения волокнистых древесно-полистирольных сорбентов с использованием метода взрывного автогидролиза. Определены рациональные технологические режимы процесса автогидролиза. Исследовано влияние содержания древесного наполнителя на емкость сорбентов по нефти и нефтепродуктам в широком интервале температур. Установлено, что наиболее перспективными в качестве наполнителей сорбентов являются древесные материалы, образующие при автогидролизе волокнистые частицы. Показано, что все исследованные древесно-полистирольные сорбенты по нефтепоглощению, степени отжима нефти и плавучести сравнимы с промышленными нефтесобираателями.

Ключевые слова: сорбент, древесно-полистирольное волокно, древесный наполнитель, нефть.

Введение

Проблема устранения нефтяных загрязнений, возникающих в результате техногенной деятельности человека, приобретает все возрастающую актуальность. Для сохранения экологического равновесия объектов гидро- и биосферы используют различные технологии ликвидации нефтяных загрязнений, среди которых сорбционные методы занимают важное место [1, 2].

Эффективными нефтесобираателями являются синтетические волокнистые материалы. Они легко и быстро размещаются на местах разливов нефти и собираются после пропитывания, а также характеризуются возможностью многократного использования после отжима нефти [3 – 5].

В качестве волокнистых сорбентов все шире применяют композиционные материалы, при получении которых в качестве наполнителя используют различные растительные отходы. Из-

* Corresponding author E-mail address: cnv@icct.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

вестно, что в таких материалах удается сочетать значительную степень замещения синтетического материала (до 45 % и выше) и высокие показатели нефтеемкости [1, 5]. Кроме того, доступность и дешевизна растительных наполнителей позволяют значительно снизить себестоимость синтетических композитов, что стимулирует их широкое применение для решения экологических задач.

По способу соединения волокон различной природы все композиционные сорбенты можно разделить на две группы. В первом случае используется механический способ соединения компонентов, который осуществляется прошивкой чередующихся слоев волокон различной природы [6]. Как правило, стадия скрепления слоев определяет качество нефтесобирателя по показателю механической прочности. Зачастую для повышения этого показателя в процессе эксплуатации необходимо использовать дополнительные внешние оболочки, что приводит к увеличению затрат на производство сорбента. Во втором случае для получения композиционных материалов берут химические связующие [7]. Здесь возможность использования композиционных нефтесобирателей будет зависеть от экологической безопасности связующего.

Цель данной работы – исследование сорбционных свойств волокнистого древесно-полистирольного сорбента, полученного в процессе взрывного автогидролиза без использования связующих веществ.

Экспериментальная часть

В качестве полимерного компонента для приготовления сорбента брали гранулы вспененного полистирола, который получали из бисера марки ПСВ-С (диаметр 1 мм, ОСТ 301-05-202-92Е) по методике, применяемой для производства промышленного пенопласта, и крошку (размер 3 – 5 мм) бытовых отходов полистирольного пенопласта. В качестве древесных наполнителей использовали кору осины, окорку осины (содержание коры и древесины 1:1) и осиновые опилки, а также кору сосны и бересту березы. Растительное сырье высушивали до воздушно-сухого состояния (8-10 %), а затем измельчали на дезинтеграторе марки «8255 Nossen» (Германия). Для получения сорбентов применяли фракцию размером 1 – 2 мм. Содержание древесного наполнителя в смесях варьировало от 10 до 60 мас. %.

Получение древесно-полистирольного волокна осуществляли на установке взрывного автогидролиза с объемом реактора 0,8 л (рис. 1). В ходе экспериментов варьировали: температуру от 80 до 140 °С; давление от 2,5 до 4,0 МПа; время выдержки от 30 до 120 с. Вспененный полистирол (или крошка отходов) и древесный наполнитель загружали в бункер смешения (2), а из него смесь самотеком поступала в реактор (3). Реактор предварительно нагревали на 60 – 70 % от заданной температуры процесса. Температуру в реакторе задавали с помощью регулятора (7). Затем реактор закрывали запорным краном и подавали водяной пар из парогенератора (4). Контроль давления производили с помощью манометра (8). В течение 8-10 с в реакторе достигалась заданная температура и давление. После выбранного времени выдержки давление резко сбрасывали до атмосферного с помощью шарового крана (6). В результате происходил «выстрел» автогидролизованного материала из реактора в бункер-приемник (5).

Полученные волокнистые древесно-полистирольный сорбенты сушили до воздушно-сухого состояния при 20 ± 2 °С. Определение насыпной плотности (без уплотнения) и макси-

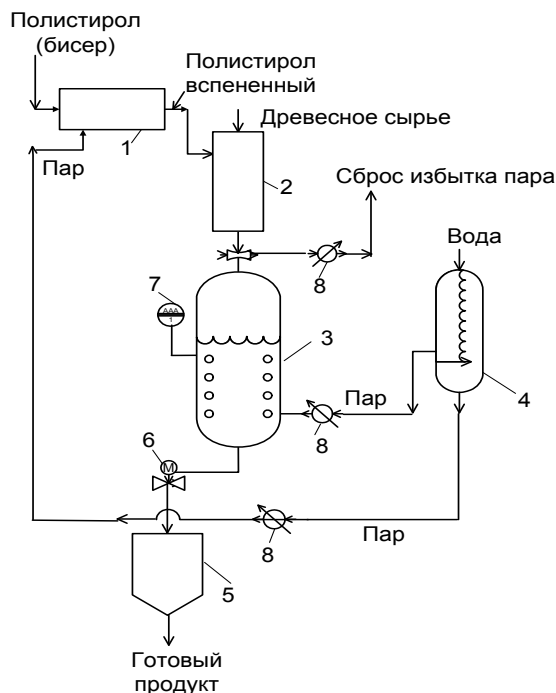


Рис. 1. Схема установки взрывного автогидролиза: 1 – аппарат предварительного вспенивания полистирола; 2 – бункер смешения сырья; 3 – реактор; 4 – парогенератор; 5 – бункер-приемник; 6 – шаровой кран; 7 – регулятор температуры; 8 – манометр

мальной порозности проводили согласно ГОСТ Р 51641 – 2000. Степень удержания древесного наполнителя в сорбенте определяли следующим образом. Навеску сорбента 5 г помещали в емкость (500 мл) с крышкой. Далее проводили встряхивание на лабораторном приборе марки АБУ-6с в течение 24 ч с интенсивностью 160 ± 10 колеб/мин. Определяли количество древесных частиц, высыпающихся из сорбента (X , %). Показатель степени удержания ($C_{уд}$, %) вычисляли по разности $(100 - X)$ [8].

Нефтеемкость (НЕ, г/г), маслосемкость (МЕ, г/г), водопоглощение (ВП, г/г), степень отжима нефти и плавучесть сорбентов после сбора нефти определяли по методикам ТУ 214 – 10942238 – 03 – 95. Нефте- и маслосемкость определяли по сырой нефти Тюменского месторождения (ρ 0,85 г/см³) и отработанному моторному маслу (ρ 0,89 г/см³). Температуру при определении НЕ и МЕ варьировали от 20 ± 1 до минус 24 ± 2 °С.

Способность сорбентов одновременно поглощать нефть и воду оценивали следующим образом: на поверхности воды создавали пленку диаметром 10 см, толщину пленки нефти варьировали от 1,0 до 6,0 мм. На поверхность пленки наносили сорбент в количестве 1 г и выдерживали 10 мин. Пропитанный образец удаляли с поверхности воды и выдерживали на сетке в течение 2 мин. Суммарное поглощение P_{Σ} (г/г) определяли весовым методом. В результате центрифугирования собранной воды и нефти, их отстаивания и разделения устанавливали количество поглощенной воды ВП (г/г). Нефтеемкость сорбента определяли по разности $P_{\Sigma} - ВП$.

Результаты и обсуждение

Древесно-полистирольные волокнистые сорбенты образуются в результате трех процессов, протекающих одновременно при взрывном автогидролизе в момент декомпрессии: разрушение гранул вспененного полистирола с образованием волокна; механическая деформация структуры частиц древесного наполнителя, приводящая к их разрыхлению и разрушению с образованием волокон; смешение частиц древесного наполнителя и полистирольного волокна с образованием полидисперсной массы.

Волокна из гранул вспененного полистирола образуются за счет расширения газообразных веществ (пентана и воздуха), находящихся в пористой структуре, в результате нагревания. Избыточное внешнее давление препятствует выделению газообразных продуктов из объема частиц. В момент быстрой декомпрессии (взрыва) происходит механическое разрушение частиц полистирола с образованием волокон. Реализация этого процесса требует подбора режимных параметров (температуры, давления и времени выдержки), обеспечивающих получение полистирольного волокна с максимальным выходом.

Данные рис. 2 показывают, что зависимость выхода волокна от температуры при давлении 2,5 и 3,0 МПа имеет выраженный экстремальный характер с максимумом при 125 °С. При температурах ниже максимального значения не происходит полного разрушения гранул вспененного полистирола. В результате в волокне присутствуют непрореагировавшие полимерные остатки. Следует отметить, что при давлении 2,5 МПа получить чистое полистирольное волокно не удастся вообще. Повышение давления до 4,0 МПа не обеспечивает высокого выхода волокна. Полученное в таких условиях волокно легко разрушается из-за увеличения его хрупкости.

Это особенно характерно для волокна, полученного в интервале температур 110 – 125 °С. В этом случае содержание мелкодисперсной фракции (0 – 0,5 мм) составляет 26 – 35 %.

При температурах обработки выше 130 °С происходит термохимическая деструкция полимера, приводящая к снижению выхода волокна при исследованных значениях давления.

В случае обработки при 3,0 МПа высокий выход волокна (94 – 95 %) достигается в интервале температур 120 – 130 °С (рис. 2).

Время обработки выбирали с целью обеспечить максимальное механическое разрушение частиц древесного наполнителя. Установлено, что выдержка в течение 30 с не приводит к полному разрушению древесных частиц. Оптимальная продолжительность автогидролиза составляет 60 с. В этом случае частицы древесного наполнителя подвергаются практически полному разрушению. Увеличение времени выдержки до 120 с нецелесообразно, поскольку приводит к снижению выхода полистирольного волокна до 60 % за счет его термохимического разрушения.

Установлено, что наиболее рациональными условиями обработки для получения древесно-полистирольных волокнистых (ДПВ) сорбентов являются: температура 125 ± 5 °С, давление 3,0 МПа, время выдержки 60 с.

ДПВ-сорбенты представляют собой комковатую массу, состоящую из волокон разной длины (2,0 – 30,0 мм) и диаметром 0,25 – 1,0 мм. Во влажном состоянии материал легко уплотняется и формируется. Выход воздушно-сухого волокнистого сорбента составляет 95 – 98 мас. %.

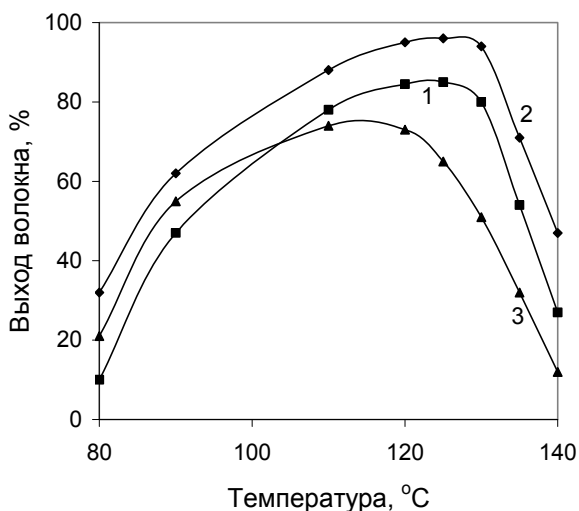


Рис. 2. Влияние температуры и давления процесса взрывного автогидролиза на выход полистирольного волокна: 1 – 2,5 МПа; 2 – 3,0 МПа; 3 – 4,0 МПа

Таблица 1. Характеристики ДПВ-сорбентов при различном содержании окорки осины

Содержание окорки осины, мас. %	Насыпная плотность, кг/м ³	Порозность, %	Водопоглощение, г/г
0	50,0	93,7	12,7
10	70,3	87,3	9,9
21	83,1	85,1	8,2
32	87,5	80,7	6,8
40	89,4	77,6	6,5
60	92,7	69,1	6,2

Данные табл. 1 показывают, что увеличение содержания древесного наполнителя – окорки осины в сорбентах – приводит к увеличению их насыпной плотности и уменьшению порозности.

Уменьшение порозности приводит к снижению водопоглощения волокнистых сорбентов. Однако в случае сорбции нефти и моторного масла такого влияния порозности на емкость сорбентов не наблюдается. Данные рис. 3 показывают, что нефтеемкость и маслосъемность образцов ДПВ-сорбентов с содержанием до 32 и 40 мас. % окорки осины соответственно превышают показатели чистого полистирольного волокна. Максимальное поглощение демонстрирует сорбент, содержащий 21 мас. % окорки.

На рис. 4 и 5 видим, что введение в полимерную волокнистую матрицу частиц окорки осины приводит к изменению характера поглощения нефти и моторного масла в широком интервале температур. Зависимость нефте- и маслосъемности от температуры для древесно-полистирольных сорбентов имеет экстремальный характер в отличие от чистого полистирольного волокна.

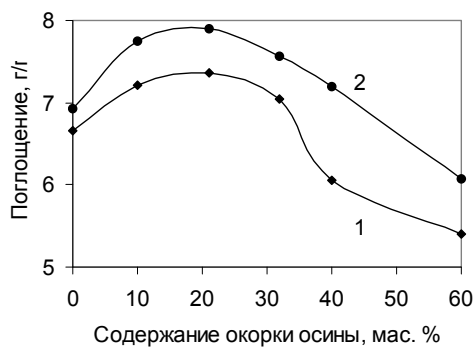


Рис. 3. Влияние содержания окорки осины на нефтеемкость (1) и маслоемкость (2) ДПВ сорбентов

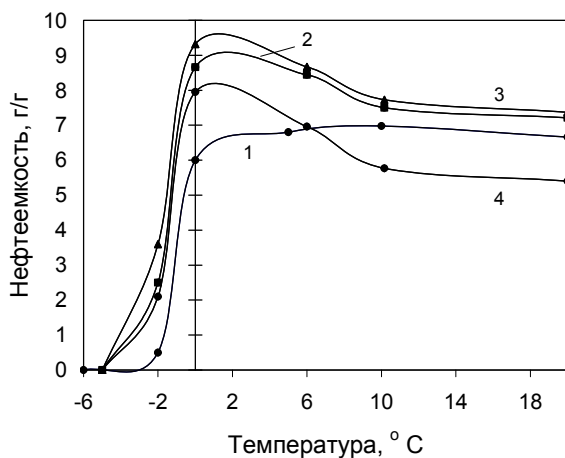


Рис. 4. Влияние температуры на нефтеемкость ДПВ-сорбентов при различном содержании окорки осины: 1 – 0 мас.%; 2 – 10 мас.%; 3 – 21 мас.%; 4 – 60 мас. %

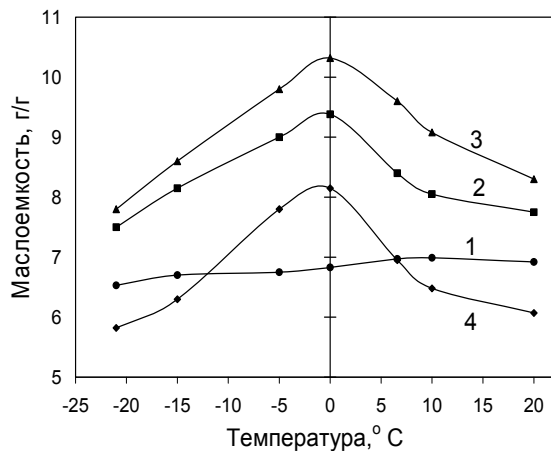


Рис. 5. Влияние температуры на маслоемкость ДПВ-сорбентов при различном содержании окорки осины: 1 – 0 мас.%; 2 – 10 мас.%; 3 – 21 мас.%; 4 – 60 мас. %

Наибольший прирост нефтеемкости достигается в интервале температур от 0 до 6 °С с максимумом при нулевой температуре (рис. 4). Это обусловлено способностью окорки осины лучше удерживать нефть с высокой вязкостью в отличие от чистого полистирольного волокна.

Самые высокие показатели по нефтеемкости демонстрирует сорбент, содержащий 21 мас. % окорки осины (кривая 3). Исследуемые сорбенты теряют способность собирать нефть уже при небольших отрицательных температурах (ниже минус 4 °С) из-за ее высокой вязкости (кинематическая вязкость нефти при минус 4 °С равна 30,84 мм²/с).

Как изображено на рис. 5, маслосемкость сорбентов, содержащих 10 и 21 мас. % окорки осины, существенно превышает значения этого показателя для чистого полистирольного волокна в исследованном интервале температур.

Максимальные значения маслосемкости достигаются при 0 °С, как и в случае поглощения нефти. Наибольшей способностью поглощать моторное масло также характеризуется сорбент, содержащий 21 мас. % окорки осины. Хотя сорбент, содержащий 60 мас. % окорки осины, имеет самую низкую маслосемкость, он может эффективно использоваться для сбора масла при температурах от минус 15 до 6 °С. Как следует из рис. 4, такой сорбент пригоден для сбора нефти при температурах от 0 до 6 °С.

Это можно считать существенным преимуществом полученных сорбентов, поскольку емкость по нефтепродуктам многих известных волокнистых собирателей при температуре ниже 4 °С уменьшается на порядок [1, 4].

Была исследована возможность применения различных древесных материалов (опилок, окорки и коры осины, коры сосны, бересты березы) в качестве наполнителей композиционных волокнистых сорбентов. Использование коры сосны не позволяет получить волокнистый сорбент. В процессе автогидролиза данный древесный материал разрушается с образованием мелкодисперсной крошки, которая не удерживается в матрице полистирольного волокна. Автогидролиз других исследуемых наполнителей приводит к образованию волокон, а в случае бересты березы – мелких чешуйчатых частиц. Такие изменения в структуре древесных частиц приводят к образованию волокнистых сорбентов, способных достаточно прочно удерживать наполнитель в полимерной матрице. Степень удержания древесного материала в этих сорбентах составляет 92,0 – 95,3 % (табл. 2).

ДПВ-сорбент, содержащий автогидролизованную кору осины, демонстрирует самую низкую прочность. Это обусловлено тем, что при автогидролизе кора осины разрушается с образованием до 15 мас. % мелкодисперсной фракции (0,0 – 0,125 мм). Частицы такого размера плохо удерживаются в волокнистой матрице. Поэтому береста березы, опилки и окорка осины являются наиболее перспективными наполнителями для сорбентов на основе полистирольного волокна.

Сорбент с берестой березы обладает наибольшей нефтеемкостью по сравнению с сорбентами, наполненными различными производными осины. Это объясняется большей порозностью такого сорбента. Древесно-полистирольные волокнистые сорбенты по нефтеемкости при 20 °С практически не уступают промышленным материалам «Экосорб» и «IRVELEN», представляющим собой чистое полимерное волокно. При нулевой температуре исследованные сорбенты поглощают больше нефти. По степени отжима нефти сорбенты с различными

Таблица 2. Свойства сорбентов с различными древесными наполнителями (содержание наполнителей 32 мас. %)

Наполнитель	$C_{уд.}$, %	Порозность, %	НЕ, г/г	ВП, г/г	Степень отжима нефти, %	Плаучесть, % (200 ч)
Опилки осины	95,3	81	7,2/9,4	6,7	82	100
Окорка осины	94,2	81	7,1/9,3	6,8	80	100
Кора осины	92,0	80	7,1/9,3	6,8	80	100
Береста березы	94,0	87	7,9/9,9	6,7	85	100
Экосорб		87	6,9/7,8	5,5	70	100
IRVELEN		82	7,2/8,4	5,2	75	100

Примечание: $C_{уд.}$ – степень удержания древесного наполнителя, НЕ – нефтеемкость, ВП – водопоглощение.

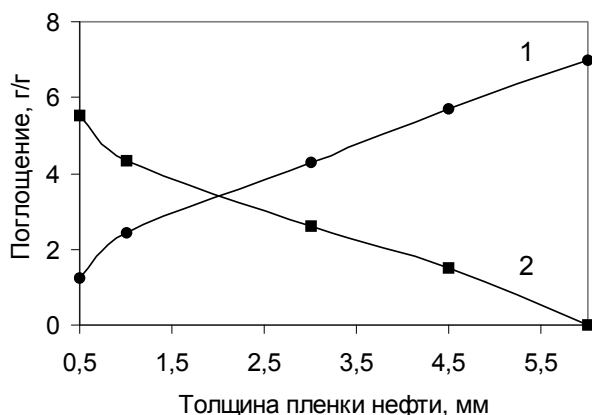


Рис. 6. Зависимость поглощения нефти (1) и воды (2) от толщины пленки нефти ДПВ-сорбентом с 32 мас. % окорки осины

древесными наполнителями превосходят образцы сравнения. Древесно-полистирольные сорбенты характеризуются 100 %-й плаучестью в течение длительного времени нахождения в воде после сбора нефти. Установлено, что степень возврата нефти через 200 ч не превышает 0,6 – 1,0 %. В экспериментах по сбору нефти было установлено отсутствие эффекта разбухания и разрушения древесно-полистирольных сорбентов.

Как следует из табл. 2, водопоглощение сорбентов не зависит от природы древесных наполнителей и на 23 – 30 % превышает промышленные образцы сравнения. Высокое водопоглощение ограничивает эффективность использования ДПВ-сорбентов при сборе тонких пленок нефти и нефтепродуктов с поверхности воды. На рис. 6 показано влияние толщины пленки нефти на поглощение нефти и воды для древесно-полистирольного сорбента, содержащего 32 мас. % окорки осины.

По мере увеличения толщины пленки полютанта количество воды, поглощаемой сорбентом одновременно с нефтью, уменьшается. Для пленки толщиной 6 мм поглощение воды не происходит.

Таблица 3. Свойства ДПВ-сорбентов, полученных из различных видов полистирольного сырья (содержание древесных наполнителей 32 мас. %)

Вид полистирольного сырья	Древесный наполнитель	$C_{уд.}, \%$	НЕ, г/г	МЕ, г/г	ВП, г/г
Крошка отходов бытового пенопласта	Нет	-	6,8	6,9	12,6
	Окорка осины	92,5	7,2	7,5	6,7
	Береста березы	92,3	7,8	8,3	6,7
Гранулы вспененного полистирола	Нет	-	6,7	6,9	12,7
	Окорка осины	94,2	7,1	7,6	6,8
	Береста березы	94,0	7,9	8,5	6,7

Примечание: $C_{уд.}$ – степень удержания древесного наполнителя, НЕ – нефтемкость, МЕ – маслосмкость, ВП – водопоглощение.

Для получения волокнистых древесно-полистирольных сорбентов был также использован вторичный полистирольный полимер в виде крошки отходов бытового пенопласта. Сравнение свойств таких сорбентов с образцами, полученными из гранул вспененного полистирола, приведено в табл. 3. Все образцы получены при одинаковых условиях автогидролиза: температура 125 °С, давление 3,0 МПа, время 60 с.

Представленные в табл. 3 данные показывают, что емкость чистого полистирольного волокна и ДПВ-сорбентов по нефти, моторному маслу и воде практически не зависит от вида полимерного сырья. Отличительной чертой сорбентов, полученных из отходов бытового пенопласта, является более низкая степень удержания древесных наполнителей. Этот недостаток может быть устранен при использовании внешних армирующих оболочек.

Заключение

Методом взрывного автогидролиза получены волокнистые сорбенты, в которых древесный наполнитель достаточно прочно удерживается в полимерной матрице без связующих веществ. Определены рациональные условия процесса, позволяющие получать волокнистые древесно-полистирольные сорбенты с выходом до 95 – 98 мас. %: температура 125 ± 5 °С, давление 3,0 МПа, время выдержки 60 с.

Установлено, что волокнистые сорбенты, содержащие до 32 и 40 мас. % окорки осины, превосходят чистое полистирольное волокно по нефте- и маслосмкости соответственно. Максимальной емкостью по исследованным поллютантам характеризуется сорбент с 21 мас. % окорки осины.

Показано, что наиболее пригодными в качестве наполнителей волокнистых сорбентов являются окорка осины, опилки осины и береста березы, образующие при автогидролизе волокнистые и чешуйчатые частицы. В этом случае степень удержания древесных частиц в сорбенте составляет 94 – 95 %.

Установлено, что все исследованные сорбенты по нефтемкости и плавучести после сбора нефти не уступают промышленным образцам сравнения, а по степени отжима нефти превосходят их.

Предложенный способ получения волокнистых древесно-полистирольных сорбентов является одностадийным и характеризуется малой продолжительностью процесса (60 с). Отсутствие химических реагентов обеспечивает относительно низкую себестоимость получаемых сорбентов и экологическую чистоту технологического процесса.

Список литературы

1. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта. М.-Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2006. 528 с.
2. Артемов А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений// *Вода: химия и экология*. 2008. № 1. С. 19 – 25.
3. Хлесткин Р.Н., Самойлов Н.А., Шеметов А.В. Ликвидация разливов нефти при помощи синтетических органических сорбентов// *Нефтяное хозяйство*. 1999. № 2. С. 46 – 49.
4. Горожанкина Г.И., Пинчукова Л.И. Сорбенты для сбора нефти: сравнительные характеристики и особенности применения// *Трубопроводный транспорт нефти*. 2000. № 4. С. 12 – 17.
5. Бордунов В.В., Бордунов С.В., Леоненко В.В. Очистка воды от нефти и нефтепродуктов// *Экология и промышленность России*. 2005. Август. С. 8 – 11.
6. Хлесткин Р.Н., Шаммазов А.М., Самойлов Н.А. и др. Трехслойный сорбент для очистки поверхности воды и почвы от загрязнения нефтью и нефтепродуктами. Патент на изобретение № 2091159 РФ.
7. Ананьева Т.А., Волков Ф.В., Назарова Е.В. Сорбционно-активный материал для очистки воды от нефтепродуктов. Патент на изобретение № 2158177 РФ.
8. Тихомиров В.Б. Физико-химические основы получения нетканых материалов. М.: Легкая индустрия, 1971. 328 с.

Wood – Polystirol Fiber Sorbents for Elimination of Oil Pollutions

**Evgeniya V. Veprikova^a, Elena A. Tereshchenko^a,
Nikolai V. Chesnokov^{a,b} and Boris N. Kuznetsov^{a,b}**

*^a Department of Russian Academy of Sciences,
Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch,
Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

*^b Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

A possibility of wood-polystirol fiber sorbents production with using of explosive auto hydrolysis process was shown. Rational technological conditions of auto hydrolysis process are determined. Influence of wood filler content on capacity of sorbents for oil and petroleum products was studied in wide temperature range. It is established, that a wood materials producing fiber particles at

autogydrolysis are mostly promising as fillers of sorbents. It is shown, that all investigated wood-polystirol sorbents as to oil take up, degree of oil pressing and buoyancy are comparable with commercial oil accumulators.

Keyword: sorbent, wood – polystirol fiber, wood filler, oil.
