

Фамилия Имя Отчество	Алексеева Анна Александровна
Информация (ученая степень, ученое звание, должность и место работы)	Аспирант кафедры «Инженерная экология» Казанского национального исследовательского технологического университета
Адрес места работы	420015, Казань, ул.К.Маркса, 68,
Контактный телефон (с кодом города)	8 (952) 039-40-54
Почтовый адрес автора	420097, г.Казань, ул. Товарищеская 32-603
Адрес электронной почты	annank90@mail.ru
Желаемый месяц публикации	Декабрь 2014

Фамилия Имя Отчество	Степанова Светлана Владимировна
Информация (ученая степень, ученое звание, должность и место работы)	К.т.н. доцент кафедры «Инженерная экология» Казанского национального исследовательского технологического университета
Адрес места работы	420015, Казань, ул.К.Маркса, 68,
Контактный телефон (с кодом города)	8 (843)231-40-97
Почтовый адрес автора	420097, г.Казань, ул. Товарищеская 32 а-712
Адрес электронной почты	ssvkan@mail.ru
Желаемый месяц публикации	Декабрь 2014

УДК 628.543.665

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ СОРБЦИИ НЕФТИ СМЕШАННЫМ ЛИСТОВЫМ ОПАДОМ

Алексеева А.А., Степанова С.В.

Аннотация. В работе приведены исследования сорбционного процесса смешанным листовым опадом по отношению к нефти. Определена плавучесть и установлено оптимальное время контакта сорбента и загрязнителя. Построены изотермы адсорбции и выявлена закономерность подчинения процесса различным уравнениям в зависимости от начальной концентрации нефти.

Abstract. The paper presents the study of the sorption process mixed leaf litter in relation to oil. Defined buoyancy and set to the optimal contact time of sorbent and pollutant. Constructed adsorption isotherms and found regularity submission process different equations depending on the initial concentration of oil.

Ключевые слова: сорбент, смешанный листовый опад, нефть, изотермы адсорбции

Keywords: sorbent, mixed leaf litter, oil, adsorption isotherms

Введение

По мере увеличения добычи нефти и их переработки, а также, в процессе хранения и транспортировки ежегодно вследствие аварийных разливов теряется около 50 млн тонн этого продукта. В результате чего окружающей среде наносится серьезный урон на грани экологической катастрофы. Накопившийся мировой опыт по ликвидации аварийных разливов на водной поверхности все больше свидетельствует о преимуществе сорбционных методов, которые позволяют оперативно и с меньшими затратами осуществить сбор и переработку

нефти и нефтепродуктов. Однако к сорбентам, собирающим нефтепродукты с водной поверхности, предъявляются обязательные требования: при контакте с водной поверхностью гранулы сорбента должны собирать нефтепродукты, не адсорбируя воду. Максимальное насыщение должно достигаться в период первых десяти секунд, после чего гранулы устремляются друг к другу, образуя комья, насыщенные нефтью. И такой сорбент может оставаться на поверхности воды длительное время, не допуская утечки нефти обратно в воду. Это особенно важно при неблагоприятных погодных условиях и при длительных перерывах в ходе очистки [1]. Кроме того, сорбенты должны соответствовать природоохранным требованиям. Они должны быть легко собираемыми, нетоксичными, легко утилизируемыми и не наносящими вреда окружающей среде. Учитывая важность и актуальность работы, в последние годы увеличился интерес к растительным сорбентам, проведено множество исследований сорбции нефти целлюлозосодержащими материалами, большинство из которых является бытовыми и промышленными отходами.

Поскольку перспективой развития промышленных территорий является увеличение зоны защитных растительных полос и лесопосадок, то закономерным явлением будет и увеличение объемов, образующегося смета – листового опада – деревьев озеленителей. При характеристике листового опада как отхода возникает задача его утилизации, которая в настоящее время, как правило, осуществляется в виде захоронения на полигонах отходов. Более рациональным является использование листового опада в качестве нефтесорбента. Он обладает адсорбционной емкостью по отношению к нефти, является дешевым, образуется ежегодно в больших количествах, и не требует специальной обработки.

Для изучения процесса сорбции выбран так называемый смешанный лиственный опад, в котором содержатся листья березы, тополя, липы, клена и т.д.

С целью изучения процесса сорбции проведены исследования по определению плавучести и нефтеемкости сорбентов. Установлено оптимально время сорбции, получены константы и построены изотермы адсорбции.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования

В данной работе в качестве сорбционного материала исследовался предварительно высушенный и измельченный, смешанный лиственный опад (березовый, тополинный, липовый, кленовый и т.д.); а сорбатом выступала девонская нефть Тумутукского месторождения, которая относится к типу сернистых (класс II), парафинистых, смолистых (Республика Татарстан).

Методы исследования

Первоначально определена плавучесть сорбента [2]. Затем для нахождения оптимального времени контакта сорбента и загрязняющего вещества необходимо было определить нефтеемкость.

Для определения нефтеемкости в чашки Петри помещали латунную сетку, наливали по 50 мл девонской нефти и сплошным слоем наносили исследуемый сорбент в количестве 1 г. Через определенные промежутки времени (5, 15, 30, 45, 60 мин) с помощью сетки снимали исследуемый образец, давали стечь некоторой части нефти с образца и взвешивали его. Нефтеемкость определяется как отношение массы поглощенной нефти к массе материала, потраченного на сорбцию.

Для построения изотерм сорбции первоначально определили остаточное содержание нефти в воде после поглощения. Процесс сорбции проводили следующим образом: в чашки Петри наливали 50 мл воды, на ее поверхность наносили нефть определенного объема (0,5;

1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0; 14,0 мл). В бокс из латунной сетки, размером 4 см×4 см×1 см, насыпался сорбционный материал массой 1 г. Бокс с листовым опадом помещался на имитированное нефтяное загрязнение и выдерживался в течение 5 минут. По истечении времени бокс убирали и определяли остаточное содержание нефти в воде методом экстракции [2].

Удерживающую способность по нефтепродуктам определялась весовым методом. Навеску сорбента с определённой массой помещали в воронку Бюхнера с перекрытым резиновым шлангом, заливали соответствующий нефтепродукт и через 15 минут зажим со шланга снимали. Адсорбент нагружали массой 100 г и выдерживали ещё в течение 1 час. Затем сорбент взвешивали, и по разнице масс сорбента в исходном и насыщенном состоянии рассчитывали удерживающую способность [3].

Результаты и их обсуждение

В связи с увеличением аварийности систем трубопроводного, железнодорожного, автомобильного и водного транспорта нефти и нефтепродуктов и обострением проблемы охраны окружающей среды в перечень чрезвычайных ситуаций входит и ликвидация аварийных разливов нефти на водных объектах.

Одним из путей решения этой задачи является сбор тонких слоев разлитой нефти и нефтепродуктов с поверхности воды и почвы при помощи сорбентов. Анализ технических условий сбора нефти и нефтепродуктов и физико-химических закономерностей сорбции, многочисленные литературные данные по исследованию свойств различных поглотителей позволили сформулировать комплекс основных требований к оптимальному сорбенту для сбора нефти и нефтепродуктов [4]. Одним из таких требований является достаточная нефтеемкость при сравнительно небольшом времени контакта сорбента и загрязнителя. На рисунке 1 представлена зависимость поглощения нефти по времени.

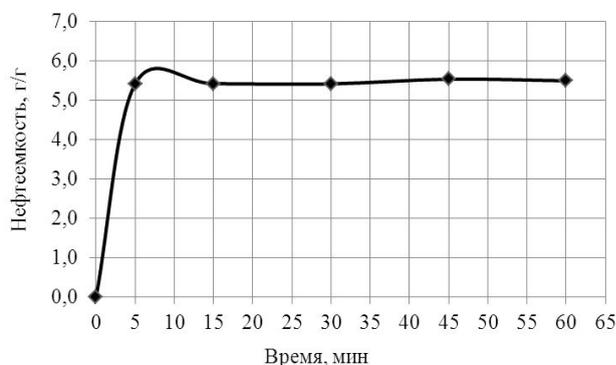


Рисунок 1 – Изменение нефтеемкости смешанного листового опада с течением времени

На рисунке видно, что максимальное насыщение происходит в первые пять минут контакта, следовательно, нецелесообразно выдерживать образцы длительное время. Исходя из этого, принимаем, что оптимальное время сорбции составляет 5 минут.

Плаваемость, наряду с нефтеемкостью, является одним из важнейших параметров, т.к. в исходном и насыщенном состоянии сорбент должен удерживаться на поверхности воды. Плаваемость смешанного листового опада составила 57,5 %. Нефть легче воды, следовательно, и в насыщенном состоянии сорбционный материал сможет удерживаться на поверхности воды в течение оптимального времени сорбции.

Основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере адсорбции на нем определенных веществ могут быть получены из изотерм адсорбции, характеризующих зависимость сорбционной способности от концентрации сорбируемого компонента при

постоянной температуре: $A=f(C)$. Для описания изотермы адсорбции использовались уравнения Лэнмюра и Фрэйндлиха. Для построения экспериментальной изотермы адсорбции строили график зависимости адсорбционной способности от начальной концентрации загрязняющего вещества. Адсорбционную способность находили по формуле: $A=(C_n - C_k) \cdot V/m$, где C_n и C_k – начальная и конечная концентрации нефти в растворе, V – объем раствора, m – масса сорбента.

Для построения изотермы теоретическим методом использовали уравнение Лэнгмюра:

$A=A_{\text{пред}} \cdot (k \cdot C / 1 + k \cdot C)$. Предельную адсорбцию $A_{\text{пред}}$ и адсорбционную константу K находили из уравнения, проводя линейную аппроксимацию. Изотерма адсорбции нефти смешанным листовым опадом представлена на рисунке 2.

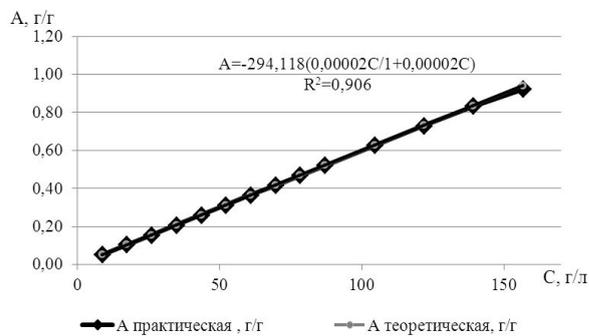


Рисунок 2 – Изотерма адсорбции, описываемая уравнением Лэнгмюра

Сопоставив прямую, полученную по экспериментальным точкам, с графиком построенным по уравнению Лэнмюра, можно сказать, что данная зависимость адсорбции нефти смешанным листовым опадом применима для начальной концентраций от 8 до 156,6 г/л. С увеличением начальной концентрации нефти в воде от 156,6 до 243,6 г/л сорбционный процесс не подчиняется закономерности Лэнгмюра и описывается уравнением Фрэйндлиха, которое имеет вид: $A=K \cdot C^{1/n}$, где K и $1/n$ – константы равновесия определяемые, графическим из уравнения степенной аппроксимации. Исходя из значения констант ($K=0,4537$, $1/n$) строили изотермы адсорбции, полученные экспериментальным и аналитическим методом. Изотерма адсорбции, которая подчиняется закону Фрэйндлиха, показана на рисунке 3.

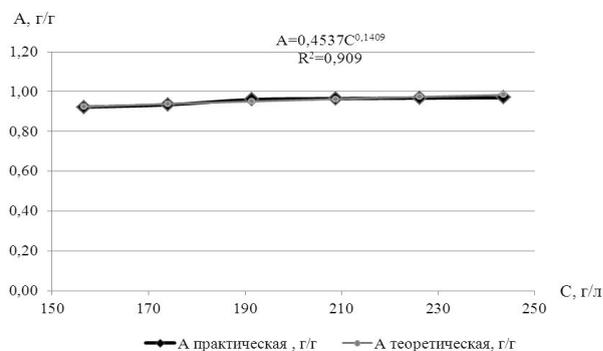


Рисунок 3 – Изотерма адсорбции, описываемая уравнением Фрэйндлиха

Таким образом, общую картину адсорбции можно разделить на два участка:

1 – прямой участок, с начальной концентрацией загрязнителя от 8 до 156,6 г/л, который соответствует меньшим начальным концентрациям, отвечает поверхности адсорбента,

полностью насыщенным адсорбтивом. Величина удельной адсорбционной способности в этом случае не зависит от равновесной концентрации адсорбтива в растворе, что свидетельствует об образовании на поверхности мономолекулярного слоя.

2 – горизонтальный участок с начальной концентрацией загрязнителя от 156,6 до 243,6 г/л, описывается уравнение Фрэйндлиха и показывает, что почти все адсорбционные центры уже заняты и свободных центров на поверхности осталось мало.

Для изучения многократного использования сорбента нашли его удерживающую способность, которая составила 2,713 г/г. Это говорит о возможности извлечения нефти из листового опада. Отработанный сорбент, можно использовать в виде топлива, сжигая в специальных установках или печах.

Заключение

Насыщение сорбционного материала нефтью достигается в первые пять минут контакта и поглощение при этом составляет при этом составляет 5,451 г/г, последующая сорбция нефти происходит не значительно, это говорит о том, что оптимальное время контакта довольно мало и необходимо дополнительно исследовать материал на возможность его снижения.

Плавуемость сорбента является достаточной, что позволит использовать исследуемый сорбент при плохих погодных условиях, кроме того, хорошая удерживающая способность не позволит нефти десорбироваться обратно в воду.

Процесс поглощения нефти листовым опадом описывается двумя изотермами адсорбции, что говорит о разном механизме протекания процесса в зависимости от концентрации поллюанта в воде. Высокая достоверность аппроксимации линий изотерм показывает, что эксперименты приведены с высокой точностью.

В дальнейшем планируется исследовать возможность извлечения поглощенной нефти из пор листового опада, с целью определения кратности использования сорбента.

Литература

1 Перхуткин В.П. Справочник инженера по охране окружающей среды (Эколога). М., Инфра-Инженерия, 82 с., 2006.

2 Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

3 Губкина А.Т. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами / Т.Г. Губкина, А.Т. Беляевский, В.А. Маслобоев //Вестник МГТУ – 2011. - №4. – С 767-773.

4 Нефтяные сорбенты: рекламные иллюзии и реальные перспективы / В.Ж. Аренс, О.М. Гридин, А.О.Гридин, В.М. Кондрашеко. – Оболенск.: Наука, 2010. – 203 с.