

УДК 541-183
DOI 10.18101/2306-2363-2018-4-30-35

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ, ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

© **С. В. Бадмаева**

кандидат химических наук, научный сотрудник
лаборатория инженерной экологии
Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: sbadm@mail.ru

© **Э. Ц. Дашинамжилова**

кандидат химических наук, ведущий инженер
лаборатория инженерной экологии
Байкальский институт природопользования СО РАН, Россия
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: edash@binm.ru

© **С. Ц. Ханхасаева**

доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник
лаборатория инженерной экологии
Байкальский институт природопользования СО РАН, Россия
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
Бурятский государственный университет
E-mail: shan@binm.ru

Получены сорбенты из растительных отходов (солома и лиственной опад) активированием растворами гидроксида и карбоната натрия, а также термообработкой их в атмосфере аргона. На примере дизельного топлива определена нефтеемкость полученных материалов. Установлено, что термообработка исходных и активированных материалов приводит к увеличению значений нефтеемкости. Показано, что наибольшей нефтеемкостью обладает образец, полученный путем активирования соломы раствором Na_2CO_3 и последующей термообработки в атмосфере аргона. Данный образец является сравнимым по нефтеемкости с известными промышленными сорбционными материалами.

Ключевые слова: сорбенты, растительные отходы, нефтепродукты, нефтеемкость, деполимеризация, адсорбция, лигнин.

К числу наиболее распространенных токсичных загрязнителей окружающей среды относятся нефть и нефтепродукты. Загрязнение водных объектов и почв нефтепродуктами обусловлено ненадлежащим соблюдением экологических норм предприятиями, занимающимися добычей и переработкой нефти, хранением нефти и нефтепродуктов, перевозкой их железнодорожным и водным транспортом, а также автозаправочными комплексами. Нефтепродукты представляют собой сложную смесь алифатических, ароматических и полициклических углеводородов, которые обладая токсическими и канцерогенными свойствами, оказывают негативное влияние на экологическое состояние водоемов и почв и обитающих в них живых организмов [1]. В соответствии с [2] нефть и нефтепродукты

относятся к третьему классу опасности, а их предельно-допустимая концентрация составляет 0.05 мг/л в водах водных объектов рыбохозяйственного значения.

Проблема охраны окружающей среды является особо актуальной для Байкальского региона и регулируется законом РФ «Об охране озера Байкал», так как озеро Байкал включено в список участков мирового природного наследия ЮНЕСКО. Основными источниками нефтепродуктов в объекты окружающей среды являются промышленные предприятия, котельные, воздушные массы, поступающие с территории Иркутско-Черемховского и Южно-Байкальского промышленных узлов [3]. Кроме того, значительную роль в загрязнении Байкала нефтепродуктами играет судоходство, насчитывающее более 2500 различных плавсредств, которые осуществляют сброс балластных вод, состоящих из хозяйственно-бытовых и нефтесодержащих (подсланевых) вод. По различным данным ежегодно с судов в озеро Байкал попадает около 160-250 т нефтепродуктов [4, 5].

В настоящее время используются различные методы очистки сточных вод от нефтепродуктов: механический [6], биологический [7], физико-химический [8], сжигание нефти и т.д., некоторые из которых являются дорогостоящими, сложными в исполнении и/или требующими дорогих реагентов и экологически небезопасными. Из физико-химических методов наиболее перспективными являются адсорбционные методы, которые позволяют добиться высокой эффективности очистки при правильном выборе сорбентов. Актуальной задачей в области очистки сточных вод от нефтепродуктов является разработка дешевых сорбентов из возобновляемых природных материалов, способных эффективно поглощать нефть и нефтепродукты. В последние годы появилось большое количество работ, посвященных использованию в качестве сорбентов нефти и нефтепродуктов растительных отходов. Так, в работе [9] в качестве сорбентов нефти используют древесные опилки, в работе [10] тростник, пальмовые листья в [11] и т.д. Выбор этих материалов обусловлен их дешевизной вследствие практически неограниченных запасов их в природе, их хорошими сорбционными характеристиками, а также простотой и экологической безопасностью их получения, и переработкой использованных сорбентов. Совокупность данных факторов позволяет снизить нагрузку на окружающую среду и одновременно сэкономить природные ресурсы.

Часто различные растительные отходы в исходном состоянии имеют невысокие адсорбционные свойства, поэтому их необходимо модифицировать различными методами (химическим, термическим, механическим и т.д.).

Целью данной работы является разработка сорбентов на основе растительных отходов для очистки сточных вод от нефтепродуктов.

Экспериментальная часть

В работе в качестве исходного растительного сырья были использованы солома злаковых культур и смешанный лиственный опад. Образцы сырья были промыты дистиллированной водой и высушены при комнатной температуре. Для активирования растительного сырья использовались растворы NaOH и Na₂CO₃. К 20 г растительного сырья добавляли 250 мл 0.2 н раствора NaOH. Полученную смесь нагревали при температуре 80°C в течение 3 ч. Твердую фазу отфильтро-

вали и промыли дистиллированной водой до pH 6.8-7.0. В случае активирования растительного сырья раствором Na_2CO_3 использовалась следующая методика: к 5 г растительного сырья добавляли 50 мл 5% раствора Na_2CO_3 , после чего полученную смесь оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Затем твердую фазу фильтровали и промыли до pH 6.8-7.0. Далее высушенные исходные и активированные образцы растительного сырья измельчали на вибрационном измельчителе 75Т-ДрМ (время обработки 30 с, 1300 об/мин). Для увеличения сродства к нефтепродуктам проводили карбонизацию измельченных образцов в трубчатой электропечи с контролируемой атмосферой ПТК-1,2-40 в атмосфере аргона при 250°C в течение 30 мин. После термообработки образцы приобрели темно-серую — черную окраску, что характерно для углеродсодержащих материалов. В образцах, полученных из листового опада, масса карбонизата составила 38-54% от исходной массы, в то время как в образцах, полученных из соломы, эта величина равнялась 28-31%.

Адсорбционные свойства по отношению к нефтепродуктам (нефтеемкость) изучали на примере дизельного топлива с плотностью $0.815 \text{ см}^3/\text{г}$ производства Яйского НПЗ (Кузбасс). Определение нефтеемкости осуществляли следующим образом [10]: в колбу на 50 мл вносили по 0.3 г исследуемого сорбента и 20 мл нефтепродукта. Суспензию перемешивали на встряхивателе (ЛАБ-ПУ-01) в течение 10 мин. Далее сорбент отделяли от нефтепродукта путем фильтрования на бумажном фильтре, вес которого ранее был доведен до постоянной величины. После взвешивания фильтра с сорбентом, содержащим нефтепродукт, массу поглощенного нефтепродукта определяли по разнице масс фильтра с и без сорбента. Нефтеемкость определяли по формуле:

$$N_e = \frac{m_{\text{НП}}}{m_{\text{навески}}}, 1 \text{ г НП}/1\text{г сорбента}$$

где N_e — нефтеемкость сорбента, $m_{\text{НП}}$ — масса поглощенного нефтепродукта, НП — нефтепродукт.

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены результаты поглощения нефтепродуктов сорбентами, высушенными при 25°C и сорбентами, обработанными в атмосфере инертного газа при 250°C . Активирование исходной соломы растворами NaOH и Na_2CO_3 и последующее высушивание при 25°C приводит к повышению нефтеемкости от 1.19 до 1.83 г/г (34.9%) и 1.93 г/г (38.3%), соответственно. Предварительная обработка соломы растворами NaOH и Na_2CO_3 приводит к деполимеризации целлюлозы за счет гидролиза, расщеплению лигноуглеводных связей (сложноэфирных, фенилгликозидных и бензилэфирных) и образованию карбоксильных и фенольных групп, поскольку основными высокомолекулярными компонентами соломы являются целлюлоза, лигнин и образуемый ими лигноуглеводный комплекс [12]. Повышение содержания высокоактивных функциональных групп как в макромолекулах лигнина, так и целлюлозы способствует увеличению значений нефтеемкости для обработанных NaOH и Na_2CO_3 образцов соломы. Для активированного листового опада происходит незначительное уменьшение нефтеемкости от 1.58 г/г до 1.22 и 1.23 г/г, соответственно (табл.). Различное влияние активирования на поглощение нефтепродукта, по-видимому, обусловлено различием

в видовом составе исходных растительных отходов, приводящей к формированию различной пористости материалов.

Таблица
Результаты поглощения нефтепродуктов материалами, высушенными при 25°C и обработанными в атмосфере инертного газа при 250°C

| № | Образцы | N _e , г/г | |
|---|---|----------------------|--------------------------------------|
| | | Высушенные при 25°C | Обработанные в токе аргона при 250°C |
| 1 | Исходная солома | 1.19 | 6.24 |
| 2 | Солома, активированная NaOH | 1.83 | 4.77 |
| 3 | Солома, активированная Na ₂ CO ₃ | 1.93 | 7.29 |
| 4 | Листовой опад | 1.58 | 2.75 |
| 5 | Листовой опад, активированный NaOH | 1.22 | 2.74 |
| 6 | Листовой опад, активированный Na ₂ CO ₃ | 1.23 | 1.53 |

Прокаливание образцов исходной соломы в атмосфере инертного газа приводит к увеличению нефтеемкости от 1.19 до 6.24 г/г. В то время как для соломы, активированной NaOH и Na₂CO₃, нефтеемкость возрастает от 1.83 до 4.77 г/г и 1.93 до 7.29 г/г, соответственно. Наблюдаемое увеличение в 2.5-5.2 раза может быть обусловлено тем, что в процессе карбонизации растительного сырья происходит образование углеродсодержащего материала, поверхность которого имеет гидрофобные свойства, что увеличивает её сродство к нефтепродукту. Прокаливание образцов листового опада также приводит к увеличению поглощению нефтепродукта в 1.2-2.2 раза. Значения нефтеемкости образцов, полученных из листового опада, чуть превышают данные по нефтеемкости сорбента, полученного путем карбонизации измельченного тростника в инертной атмосфере (1.3 г/г) [10].

При сравнении нефтеемкости образцов соломы и листового опада, полученных прокаливанием в атмосфере аргона при 250°C, видно, что образец соломы, активированный NaOH обладает меньшей нефтеемкостью, а образец, активированный Na₂CO₃ имеет большую нефтеемкость, по сравнению с образцом из исходной соломы. Карбонизованные образцы, полученные из исходного листового опада и листового опада, активированных Na₂CO₃, имеют близкие значения нефтеемкости. При прокаливании образца из листового опада, предварительно обработанного Na₂CO₃, его нефтеемкость уменьшается до 1.53 г/г.

Таким образом, наибольшей нефтеемкостью обладает образец, полученный путем активирования соломы раствором Na₂CO₃ и последующей термообработки в атмосфере аргона. Данный образец является сравнимым по нефтеемкости с такими промышленными сорбционными материалами, как «Экосорб» (N_e = 6.9-7.8 г/г) и «IRVELEN» (N_e = 7.2-8.4 г/г), которые представляют собой чистое поли-

мерное волокно, а также с волокнистыми древесно-полистирольными сорбентами, которые характеризуются значениями нефтеемкости 7.1-9.9 г/г (рис.) [13].

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Байкальского института природопользования СО РАН

Литература

1. Грачев М.А. О современном состоянии экологической системы озера Байкал. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. — 153 с.
2. Приказ Федерального Агентства по Рыболовству от 18 января 2010 года № 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». Зарегистрировано в Министерстве юстиции РФ 9 февраля 2010 г., регистрационный № 16326.
3. Янчук М.С. Нефтепродукты в поверхностных и снеговых водах юго-западного побережья озера Байкал // Изв. Иркутского госуниверситета. Серия. Науки о Земле. — 2016. — Т. 18. — С. 140-149.
4. Другие проблемы Байкала [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.greenpeace.org/russia/ru/campaigns/baikal/problems> (дата обращения: 29.11.2018).
5. Зилов Е.А. Современное состояние антропогенного воздействия на озеро Байкал // Журнал Сибирского федерального университета. Серия. Биология. — 2013. — Т. 4, № 6. — С. 388-404.
6. Гамм Т.А., Шабанова С.В., Гарицкая М.Ю., Касимов Р.Н., Сердюкова Е.А. Механические методы в очистке сточных вод, загрязнённых нефтепродуктами, в агроинженерных системах // Изв. Оренбургского государственного аграрного университета. — 2016. — С. 70-73.
7. Надеин А.Ф. Биологическая очистка сточных вод от нефтепродуктов // Экология и промышленность России. — 2010. — № 9. — С. 18-19.
8. Посвятенко Н.И., Демидова Ю.Е., Мельник Т.В. Физико-химические методы очистки сточных вод от нефтепродуктов // Вісник Національного транспортного університету. — 2014. — № 29 (1). — С. 250-258.
9. Филина Н.А., Мазуркин П.М. Нефтеемкость сорбента из углистой массы от содержания в нефтешламе воды и нефти // Успехи современного естествознания. — 2011. — № 6. — С. 34-38.
10. Уткина Е.Е., Каблов В.Ф., Быкадоров Н.У. Использование сырьевых ресурсов региона для решения проблем загрязнения водных объектов нефтепродуктами // Фундаментальные исследования. — 2001. — № 8. — С. 406-409.
11. Sidik S.M., Jalil A.A., Triwahiono S. and al. Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal // Chemical Engineering Journal. — 2012. — V. 203. — P. 9-18.
12. Карманов А.П., Кочева Л.С., Шуктомова И.И. Патент РФ. № 2163505. Способ получения сорбентов радионуклидов. — 2000.
13. Веприкова Е.В., Терещенко Е.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Волокнистые древесно-полистирольные сорбенты для ликвидации нефтяных загрязнений // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. — 2011. — Т. 4, № 1. — С. 27-37.

APPLICATION OF SORBENTS OBTAINED FROM PLANT WASTE FOR ABSORPTION OF PETROLEUM PRODUCTS

S. V. Badmaeva

Candidate of Chemical Sciences, researcher
Laboratory of Engineering Ecology
Baikal Institute of Nature Management SB RAS
670047, Ulan-Ude, Sakhyanova st., 8
E-mail: sbadm@mail.ru

E. Ts. Dashinamzhiлова

candidate of Chemical Sciences, leading engineer
Laboratory of Engineering Ecology
Baikal Institute of Nature Management SB RAS
670047, Ulan-Ude, Sakhyanova st., 8
E-mail: edash@binm.ru

S. Ts. Khankhasaeva

Doctor of Chemical Sciences, Professor, leading researcher
Laboratory of Engineering Ecology
Baikal Institute of Nature Management SB RAS
670047, Ulan-Ude, Sakhyanova st., 8
Buryat State University
E-mail: shan@binm.ru

Sorbents were obtained from plant waste (straw and leaf litter) by activating with solutions of sodium hydroxide and sodium carbonate, as well as heat-treating them in an argon atmosphere. On the example of diesel fuel, the oil capacity of the obtained materials is determined. It was established that the heat treatment of the source and activated materials leads to an increase in the values of oil intensity. It was shown that the sample obtained by activating straw with the solution of Na_2CO_3 and subsequent heat treatment in an argon atmosphere has the greatest oil capacity. This sample is comparable in oil intensity with known industrial sorption materials.

Keywords: sorbents, plant waste, petroleum products, oil capacity, depolymerization, adsorption, lignin.