

УДК 502.175:658.567.1
С 65

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СОРБЕНТУ ДЛЯ ЛІКВІДАЦІЇ АВАРІЙНИХ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЕМІСІЙ НАФТОПРОДУКТІВ ТА ВУГЛЕВОДНІВ НА ТРАНСПОРТІ

М. Л. Сорока, аспірант;
Ю. В. Зеленько, канд. техн. наук, доц.;
Л. О. Яришкіна, канд. хім. наук, доц.

*Дніпропетровський національний університет
залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна, м. Дніпропетровськ*

Анотація. Наведені результати дослідження можливості використання нового сорбенту на основі відходів житлово-комунального господарства та целюлозно-паперової промисловості для ліквідації аварійних і технологічних емісій нафтопродуктів та вуглеводнів на транспорті.

Ключові слова: сорбент, ліквідація аварії, нафтопродукти, вуглеводні.

Аннотация. Представлены результаты исследования возможности использования нового сорбента на основе отходов жилищно-коммунального хозяйства и целлюлозно-бумажной промышленности для ликвидации аварийных и технологических эмиссий нефтепродуктов и углеводородов на транспорте.

Ключевые слова: сорбент, ликвидация аварии, нефтепродукты, углеводороды.

Abstract. The results of studying the properties of use of the new sorbent based on household and paper waste for elimination of emergency and technological leakage of oil and hydrocarbons on transport are represented.

Keywords: sorbent, accident elimination, oil products, hydrocarbons.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Актуальним питанням екологічної безпеки є проблема ліквідації екологічних наслідків аварій і технологічних розливів нафтопродуктів (далі за текстом ЛАРН). Збільшення об'єму перевезень і використання нафтопродуктів у різних технологічних процесах призводить до збільшення кількості аварій та технологічних розливів, загальної емісії нафтопродуктів у навколишнє природне середовище. При цьому недосконалість матеріалів і технологій збору розлитих забруднюючих речовин — це проблема екологічної безпеки та значних економічних збитків за рахунок втрат цінних паливно-мастильних матеріалів.

Це питання є пріоритетним зокрема для транспортної мережі України. Серед вантажів, які перевозяться залізницею, особливе місце займають нафтопродукти, об'єми перевезень яких для транзитних країн, у тому числі України, мають тенденцію до зростання [2, 3]. У той же час інтенсифікація транзиту нафтопродуктів залізничним транспортом України може призвести до збільшення числа аварійних ситуацій та загальної емісії вуглеводнів у навколишнє середовище в цілому. Отже, пошук екологічно, технологічно та економічно ефективних матеріалів для ліквідації подібних емісій є актуальною проблемою екологічної безпеки транспорту і територій з високим антропогенним навантаженням.

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

Як свідчить статистика країн-учасників Організації співдружності залізниць [9], понад 60 % загальної емісії речовин у навколишнє середовище внаслідок транспор-

тних аварій складають нафта, продукти її переробки та вуглеводні, які широко використовуються як розчинники. За даними Проектно-конструкторського бюро вагонного господарства Російських залізниць за 2007 рік, понад 80% інцидентів, пов'язаних з перевезенням небезпечних вантажів, відбулися з вантажною групою — нафта та нафтопродукти. У той же час деякі спеціалісти [1, 7] відзначають, що втрати нафти й нафтопродуктів при видобутку, транспортуванні та зберіганні тільки в Росії складають 8...9 млн т. щорічно.

У світовій практиці для повного збору нафтопродуктів з різного роду поверхонь, як правило, застосовують спеціальні поглинальні матеріали — сорбенти. В умовах діяльності сучасної промислової та транспортної систем України важливо створити базу сорбентів нафтопродуктів [5, 10].

Таким чином, на сьогодні питання розробки та створення нових сорбентів нафтопродуктів на основі відходів виробництва і методики їх комплексної оцінки є *актуальною* проблемою екологічної безпеки на транспорті, яка потребує детального вивчення.

МЕТА РОБОТИ — оцінка можливості використання деяких відходів промисловості України як сорбентів нафтопродуктів і вуглеводнів для ЛАРН, розробка нових поглиначів на основі композицій промислових відходів та всебічне вивчення експлуатаційних властивостей отриманих поглиначів.

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Вивчення поглинальної здатності різних пористих матеріалів по відношенню до нафтопродуктів є вагомим завданням при розробці технологій та матеріалів

для ЛАРН на транспорті. Ураховуючи той факт, що промислові зразки сорбентів нафтопродуктів мають велику вартість та важкодоступні, ряд спеціалістів [3, 4, 8, 11] вважають перспективним застосування відходів промисловості як сорбенти нафтопродуктів. У рамках поставленої мети найбільший інтерес викликають відходи багатотонажних виробництв, природні матеріали та відходи місцевої промисловості.

На нашу думку, формувати базу матеріалів для ЛАРН доцільно саме із сорбентів на основі відходів місцевої промисловості. Це потенційно має значний екологічний та економічний ефект. Слід зазначити, що розробка сорбентів нафтопродуктів на основі відходів місцевої промисловості дозволяє вирішити одразу декілька проблем:

- 1) створення бази матеріалів для локалізації та збору розливів нафтопродуктів і вуглеводнів;
- 2) утилізацію відходів місцевої промисловості України;
- 3) економію витрат на доставку сорбенту з інших регіонів;
- 4) мінімізацію часу на підготовчі роботи з організації ліквідаційних заходів.

Нами розроблено новий сорбент нафтопродуктів та вуглеводнів на основі промислових відходів [6], який задовольняє наведені вимоги доцільності формування бази матеріалів для ЛАРН на транспорті. Як сировину для виробництва сорбенту нафтопродуктів було обрано відходи місцевої промисловості: скопи Дніпропетровської паперової фабрики, а як домішку до відходів паперового виробництва при створенні сорбенту було вирішено використовувати відходи житлово-комунального господарства: опале листя насаджень зелених зон міста Дніпропетровська (висушені опалі листові пластинки *Castanea sativa*, розмелені до фракції 1...3 мм), очеретяну січку, тирсу сосни, акації та тополі у різних варіантах та співвідношеннях.

Хімічний склад скопів Дніпропетровської паперової фабрики за основними компонентами наведено у табл. 1.

Попередньо встановлено, що головними показниками для порівняльної оцінки сорбенту нафтопродуктів або вуглеводнів є поглинальна

здатність та склад сорбенту (природа матеріалу), його відносна вологість і дисперсність [3].

Під поглинальною здатністю зразків сорбенту в рамках цієї роботи розуміють кількісну характеристику насичення проб сорбентів у статичному шарі сорбату внаслідок усіх фізико-хімічних процесів поглинання одиниці маси нафтопродукту або вуглеводню одиницею маси сорбенту за контрольний проміжок часу.

Для визначення поглинальної здатності сорбенту (далі за текстом П) використана оригінальна методика: точні наважки зразків сорбентів у скляній сорбційній колонці занурювалися у статичний шар нафтопродукту або органічного розчинника при температурі 21 °С та нормальному атмосферному тиску на контрольний проміжок часу. Розрахунок П зразків сорбентів виконано за формулою

$$P = \frac{m_1 - m_0 - m_k}{m_s} \text{ г/г,}$$

де m_0 і m_1 — маса колонки із сорбентом до та після насичення відповідно; m_k — характеристична похибка колонки при холостому досліді; m_s — маса проби сорбенту.

У подальшому було досліджено вплив розміру фракції сорбенту на його поглинальну здатність. Вивчення кінетики насичення виконано з використанням зразків сорбенту з усередненим фракційним складом при його природній вологості відповідно до відомої методики [3].

При вивченні впливу фракційного складу сорбенту на його поглинальну здатність підготовку проб виконували методом ситового фракціонування відповідно до вимог ГОСТ 12536–79 та 16187–70.

Під час дослідження впливу відносного зволоження проб сорбентів на процеси насичення оцінка вмісту різних форм вологи у складі сорбенту (середня проба з домінуючими фракціями 2...5 мм — 50 ваг. %, 5...10 мм — 35 ваг. %) була виконана гравіметричним методом у відповідності до норм ГОСТ 28268–89 та 12597–67.

Для реалізації поставленої мети необхідно реалізувати комплекс задач, серед яких:

- визначення оптимального компонентного складу сорбенту, що відповідає максимальним показникам П;

Таблиця 1. Якісний та кількісний склад зневоднених скопів Дніпропетровської паперової фабрики, ваг. %

Показник якісного складу	Скоп виробництва паперу	
	офсетного	вторинного
Целюлозне волокно	15...30	10...20
CaCO ₃	15...45	5...15
CaSO ₄	20...40	15...30
Каолін	10...35	10...20
Полімери	–	15...35
Решта	1,5...3,0	3,0...8,0
Вологість технологічної маси скопу	70...75	75...85

– обґрунтування ефективної фракції сорбенту, яка демонструє максимальні поглинальні та експлуатаційні властивості;

– визначення впливу гігроскопічного зволоження сорбенту на його показники П;

– дослідження кінетичних характеристик процесу насичення сорбенту для обґрунтування ефективного й максимального часу насичення.

З метою оптимізації компонентного складу сорбенту нами було визначено вплив співвідношення відходів паперового виробництва та житлово-комунального господарства у його складі на значення показника П. Для цього були обрані зразки сорбентів з різним вмістом підготовленої рослинної складової C_p . Для того щоб забезпечити чистоту досліду, було використано проби з фракцією 2...5 мм при їх природній вологості. Для порівняльної оцінки вибраний сорбент, який широко застосовується з метою ліквідації розливів нафтопродуктів, — активоване вугілля (АВ) марки БАУ-А фракцією 2...5 мм при його природній вологості. Як нафтопродукти та органічні розчинники (далі — сорбати), поглинання яких вивчається, обрано найбільш поширений перелік небезпечних вантажів III класу небезпеки, що транспортуються залізницями України: бензин марки А-95, дизельне паливо марки Л, масло вакуумне М-8-В, бензол нафтовий, етилбензол технічний, м-ксилол нафтовий, бром-бензол технічний, гексан нафтовий. Поглинальна здатність зразків сорбентів наведена у табл. 2 (відносна похибка значень 7...10% при достовірності 95% та п'яти паралельних дослідах, час насичення у статичному шарі сорбату 24 год).

Збільшення питомої частки відходів житлово-комунального господарства у складі сорбенту призводить до збільшення П останнього. Це, насамперед, пов'язано з природою самих відходів. Опале листя — це відходи на основі целюлози, відмерлі

тканини рослини формують систему мікропор та пустот у тілі листової пластинки. Зменшення розмірів фракції призводить до відкриття даних пустот і заповнення їх нафтопродуктами. Специфічне зростання П у ряді «бензин–дизельне паливо–масло вакуумне» можна пояснити збільшенням в'язкості нафтопродукту та можливими міжмолекулярними взаємодіями нафтопродукту й целюлози. Специфічна зміна показника П у ряді «бензол–етилбензол–м-ксилол–бром-бензол» підтверджує цю гіпотезу. Слід додати, що збільшення вмісту відходів житлово-комунального господарства більше 50 ваг. % призводить до поступового порушення цілісності структури гранули сорбенту. Це більшою мірою пов'язано зі зменшенням вагової частки в'язучої речовини у складі композиції сорбенту. Тому оптимальним співвідношенням компонентів обрано вміст скопу в складі сорбенту на рівні 55...75 ваг. %.

Для оцінки характеру впливу фракційного складу, відносно вологості та кінетики процесу насичення сорбенту на його поглинальну здатність нами було досліджено проби сорбентів А і Б з різним вмістом відходів житлово-комунального господарства: з показником C_p (див. табл. 2) на рівні 0 ваг. % (сорбент А) та найбільш оптимальним показником П, при якому вміст відходів житлово-комунального господарства склав 70 ваг. % (сорбент Б) при їх природній вологості. Час насичення сорбенту нафтопродуктами та органічними розчинниками склав 24 год.

Результати дослідження характеру впливу фракційного складу зразків сорбентів А і Б на їх показник П наведено у табл. 3 (відносна похибка значень 7...10% при достовірності 95% та п'яти паралельних дослідах).

Аналізуючи дані табл. 3, доходимо висновку, що показник П залежить від фракційного складу сорбенту в широких межах. Особливо це помітно

Таблиця 2. Вплив компонентного складу зразків сорбентів на їх поглинальну здатність П, г нафтопродукту/г сорбенту

Нафтопродукт або органічний розчинник	C_p , ваг. %						АВ
	0	10	30	50	70	100	
Бензин марки А-95	1,49	1,64	1,73	1,75	1,91	2,00	3,21
Дизельне паливо марки Л	1,56	1,67	1,88	1,85	1,90	2,60	4,30
Масло вакуумне М-8-В	1,99	2,15	2,19	2,24	2,34	3,00	4,85
Бензол нафтовий	1,76	2,03	2,54	2,86	3,19	4,64	4,10
Етилбензол технічний	1,61	1,88	2,05	2,65	2,79	4,07	4,00
М-ксилол нафтовий	1,48	1,68	1,98	2,10	2,17	3,51	3,95
Бром-бензол технічний	2,65	3,05	3,64	4,06	4,85	6,15	6,72
Гексан нафтовий	1,32	1,53	1,61	1,66	1,75	2,23	3,85

Таблиця 3. Вплив фракційного складу сорбентів нафтопродуктів на їх показники П, г сорбату/г сорбенту

Нафтопродукти	Фракції сорбенту А, мм				Фракції сорбенту Б, мм			
	2...5	5...10	10...15	>15	2...5	5...10	10...15	>15
Бензин марки А-95	1,41	1,28	1,21	1,16	1,91	1,78	1,65	1,54
Дизельне паливо марки Л	1,56	1,44	1,41	1,22	1,96	1,85	1,69	1,56
Масло вакуумне М-8-В	2,54	2,31	2,13	1,95	2,59	2,26	1,98	1,85
Бензол нафтовий	1,76	1,55	1,41	1,28	3,19	2,87	2,64	2,41

на прикладі поглинання вакуумного масла. Тенденція до зниження поглинальної здатності зразків сорбенту А подібна до сорбенту Б. Різко виражене зниження поглинальної здатності сорбенту при збільшенні діаметра зерен, на нашу думку, свідчить про домінуючий вплив поглинання поверхневими шарами гранули сорбенту.

Для обох зразків сорбентів характерні різкий спад показника П у діапазоні 5...10 мм та нівелювання зміни показника в діапазоні більше 10 мм. Тому усереднену фракцію сорбенту 2...10 мм (з фактичним домінуванням фракції 2...5 мм) можна вважати оптимальною та рекомендувати для цільового використання. Фракція менше 2 мм відповідно до прогнозу отриманих закономірностей має найбільші показники П, але щодо проведення ліквідаційних заходів (технології нанесення шарів сорбенту на забруднену поверхню) не є практичною.

Результати вивчення впливу зволоження (w) сорбенту А та Б на його показники П наведено на рис. 1.

Аналіз отриманих залежностей $P(w)$ демонструє загальну тенденцію до зниження поглинальної здатності. Значне падіння поглинальної здатності спостерігається вже при 10 ваг. % відносної вологості проб сорбенту: перехід сорбенту зі стану природного гігроскопічного зволоження до стану максимального гігроскопічного зволоження. Це можна пояснити взаємодією гідратних комплексів органічних і мінеральних складових відходів (див. табл. 1)

з фракціями нафтопродуктів. Також це пов'язано зі значною гідрофільністю мінеральної складової відходу (карбонати, сульфати кальцію) та розподілом великої частини води в капілярах і мікропорах сорбенту.

Цікавою, з практичної точки зору, є поведінка кривих у проміжку 10...30 ваг. %. Для сорбенту А характерна рівномірна регресійна поліноміальна закономірність. Для сорбенту Б, навпаки, на цьому проміжку характерним є нівелювання показника П з подальшим різким спадом на проміжку більше 30 ваг. %. Ця особливість сорбенту Б — «сповільнення» регресії показника П зі зростанням відносної вологості — має велику практичну цінність щодо організації заходів з ліквідації розливів нафтопродуктів. Зволоження проб сорбенту в межах «природна вологість—максимальна гігроскопічна вологість» майже не впливає на показник П, що суттєво спрощує оцінку питомих показників сорбенту при ліквідації аварій у складних умовах. Додатково ця характеристика сорбенту Б значно спрощує вимоги до транспортування та зберігання цього сорбенту в порівнянні з аналогом А.

Досить важливою є оцінка швидкості процесів поглинання, тому що цей показник варто враховувати при розробці технології ЛАРН. Дана характеристика надає змогу визначити час максимального насичення, час раціонального використання сорбенту та ін. Кінетичні залежності перебігу досліджених процесів наведені на рис. 2.

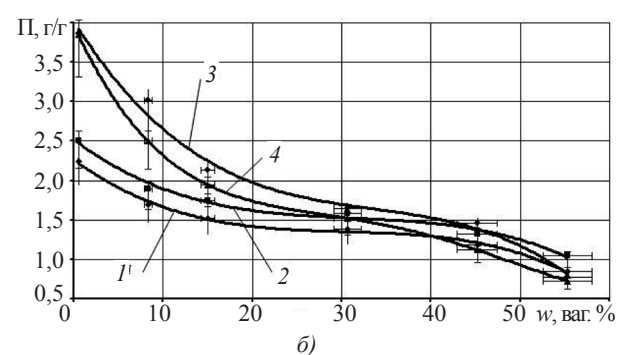
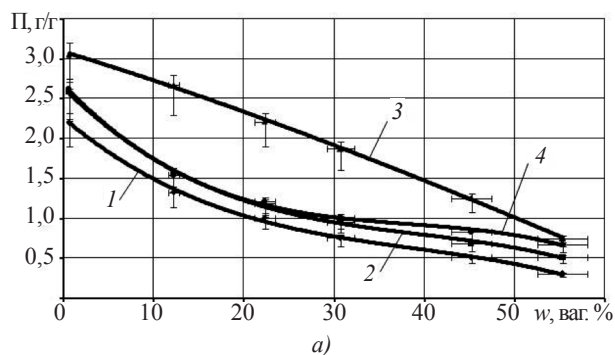


Рис. 1. Вплив відносного зволоження проб сорбенту А (а) та Б (б) на показники його поглинальної здатності до спектра нафтопродуктів і вуглеводнів: 1 — бензин марки А-95; 2 — дизельне паливо марки Л; 3 — масло вакуумне М-8-В; 4 — бензол нафтовий

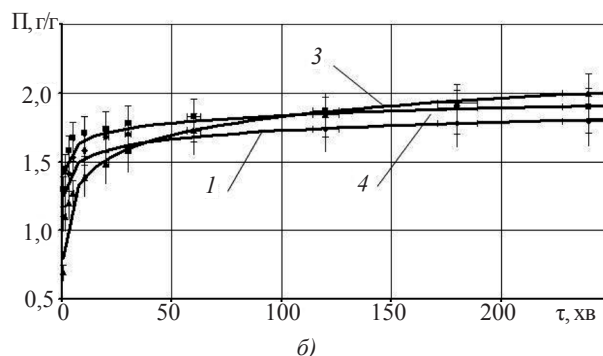
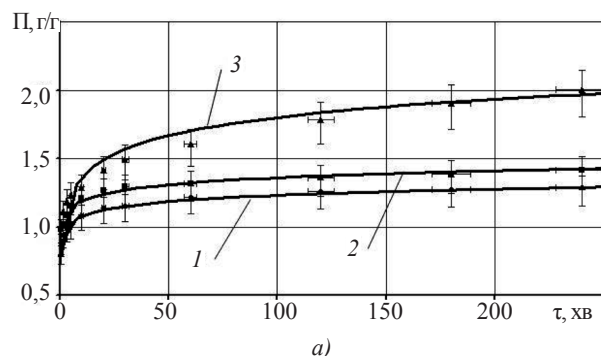


Рис. 2. Фрагменти кінетики насичення проб сорбенту А (а) та Б (б) спектром нафтопродуктів: 1 — бензин марки А-95; 2 — дизельне паливо марки Л; 3 — масло вакуумне М-8-В

Для сорбенту А процес кінетики насичення бензином і дизельним паливом умовно можна вважати закінченим після 250 хв насичення. У процесах поглинання масла спостерігається інша картина: показник насичення не досягає 70% за 800 хв насичення. Це пояснюється високою в'язкістю моторного масла в порівнянні з іншими нафтопродуктами, які розглядаються.

Характер кінетичної кривої насичення сорбенту Б (див. рис. 2) подібний до сорбенту А, проте процес насичення бензину та дизельного палива умовно можна вважати закінченим після 50 хв насичення. Це пояснюється змінами в структурі сорбенту за рахунок «розпушування» тіла сорбенту частками опалого листя. Подібні зміни спрощують доступ нафтопродуктів до внутрішніх шарів сорбенту і значно підвищують кінетичні показники процесу насичення.

ВИСНОВКИ

1. Спираючись на результати, наведені у матеріалах статті, доходимо висновку про можливість використання сорбентів на основі композицій скопів

паперової фабрики та опалого листя зон зелених насаджень міста як сорбентів для ЛАРН на транспорті.

2. Запропоновані сорбенти характеризуються універсальністю застосування і мають виражені поглинальні властивості по відношенню до основних класів нафтопродуктів та вуглеводів, які перевозяться наливом. Установлено, що поглинальна здатність досліджуваного сорбенту є конкуруючою у порівнянні з традиційними синтетичними сорбентами.

3. Експериментальним шляхом встановлено оптимальні показники, які забезпечують максимальну експлуатаційну ефективність використання запропонованої композиції відходів як сорбентів для ЛАРН на транспорті.

4. Наведені дані та їх наукове трактування можна застосовувати при плануванні й оптимізації ЛАРН на транспорті. Отримані залежності поглинальної здатності запропонованого сорбенту від експлуатаційних параметрів та чинників зовнішнього середовища доцільно використовувати в ході розрахунків питомих потреб сорбційних матеріалів для здійснення ЛАРН на транспорті.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] **Бойченко, С. В.** Моторные топлива и масла для современной техники [Текст] : монография / С. В. Бойченко, С. В. Иванов, В. Г. Бурлака. — К. : НАУ, 2005. — 216 с.
- [2] Забезпечення вдосконалення профілактичних заходів під час перевезення небезпечних вантажів [Текст] / І. Я. Переста, Л. О. Яришкіна, Ю. В. Зеленько [та ін.] // Зб. наук. пр. Дніпропетр. нац. ун-ту заліз. трансп. — Дніпропетровськ : Вид-во ДНУЗТ, 2011. — Вип. 1. — С. 82–88.
- [3] **Зеленько, Ю. В.** Поглотительная способность материалов, используемых для ликвидации транспортных аварий с нефтепродуктами [Текст] / Ю. В. Зеленько, В. Н. Плахотник // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2004. — № 2. — С. 35–37.
- [4] **Минаков, В. В.** Новые технологии очистки от нефтяных загрязнений [Текст] / В. В. Минаков, С. М. Кривенко, Т. О. Никитина // Экология и промышленность России. — 2002. — № 5. — С. 7–9.
- [5] **Огняник, М. С.** Проблеми забруднення геологічного середовища нафтопродуктами у зв'язку з охороною підземних вод в Україні [Текст] / М. С. Огняник, Н. К. Парамонова, І. М. Запольський // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. — 2003. — № 3. — С. 12–17.
- [6] **Пат. 34729 України МПК⁶ C02F1/28.** Спосіб виготовлення сорбенту для очистки поверхні від нафтопродуктів / Сорока М. Л., Зеленько Ю. В. ; заявник і патентовласник Дніпропетр. нац. ун-т заліз. трансп. — № u200801713 ; заявл. 11.02.08 ; опубл. 26.08.08, Бюл. № 16.
- [7] Применение различных технологий при ликвидации последствий аварийных разливов нефти, нефтепродуктов и продуктов переработки нефтесодержащих отходов [Текст] / Э. Р. Черняховский, А. Н. Шкидченко, О. А. Матова [и др.] // Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. — 2004. — № 6.
- [8] Природоохранный деятельность на железнодорожном транспорте Украины: проблемы и решения [Текст] : монография / В. Н. Плахотник, Л. А. Яришкіна, В. И. Сираков [и др.]. — К. : Транспорт України, 2001. — 244 с.
- [9] Экологические аспекты аварий на железных дорогах стран-членов ОСЖД [Текст] / В. Н. Плахотник, В. И. Сираков, Ю. А. Чернявский [и др.] // Бюллетень ОСЖД. — 1997. — № 6. — С. 7–9.
- [10] **Patent of U.S., US 5476992 A,** 1995. Remediation of contaminated heterogeneous soils [Text] / V. Ho Sa, P. H. Brodsky. — Bul. 19 Dec. — 17 p.
- [11] Porous materials for oil spill cleanup [Text] : a review of synthesis and absorbing properties / M. O. Adebajo, R. L. Frost, J. T. Klopogge, O. Carmody, S. Kokot // Journal of Porous Materials [DOI: 10.1023/A:1027484117065]. — Vol. 10, nr 3. — P. 159–170.

© М. Л. Сорока, Ю. В. Зеленько, Л. О. Яришкіна

Надійшла до редколегії 25.04.2012

Статтю рекомендує до друку член редколегії Вісника НУК
д-р техн. наук, проф. А. П. Шевцов

Статтю розміщено у Віснику НУК № 3, 2012