

УДК 502.55:628.192

КОМБИНИРОВАННЫЙ СОРБЕНТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОГО ВОЛОКНИСТОГО MELT-BLOWN МАТЕРИАЛА

С. Н. БОБРЫШЕВА, В. И. ЖУКАЛОВ

*Гомельский филиал Университета гражданской защиты
МЧС Беларуси*

М. М. ЖУРОВ

*Университет гражданской защиты Министерства
по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь, г. Минск*

Ключевые слова: комбинированный сорбент нефти и нефтепродуктов, полипропилен, полимерный волокнистый melt-blown материал, диоксид кремния SiO_2 , модифицированная бентонитовая глина, поляризация в поле коронного разряда, сопелосток, сорбционная емкость.

Введение

В настоящее время для очистки воды от нефти и нефтепродуктов в качестве сорбентов используются природные на растительной и минеральной основе (хлопок, торф, торфяной мох, опилки, древесные стружки, древесная мука, солома, глина и т. д.), искусственные и синтетические материалы на основе вискозы, гидратцеллюлозы, синтетических волокон, термопластических материалов, пенополиуретана и др.

Наиболее эффективными являются синтетические адсорбенты, полученные в виде нетканых рулонных материалов из волокон полипропилена и гранул и плит из вспененного полиэтилена, полиэтилентерефталата и полиуретана. Данные адсорбенты обладают высокой грязеемкостью от 16 до 60 кг нефти/кг адсорбента, хорошей флотуируемостью и гидрофобностью, возможностью утилизации при высоких температурах в котельных, используются в качестве пластификатора в дорожном строительстве, но их стоимость высока – 15–20 долл. США/кг. Из зарубежных материалов этого класса известны сорбент «Powersorb» и «Oil-Eater» (Великобритания), «Uni-Safe» (Германия), «Black Green» (Швейцария), «Poroil» (Финляндия), «Pit Sorb» (Канада). Необходимо также отметить, что регенерация перечисленных сорбентов составляет не более 2–5 циклов.

Белорусскими учеными разработан синтетический адсорбент «Пенопурм» на основе модифицированного пенополиуретана путем смешивания жидких компонентов (диизоцианат, олигоэфир, газообразователи, катализаторы, стабилизаторы, эмульгаторы). Сорбционная емкость «Пенопурма» по нефти составляет 35 кг нефти/кг адсорбента [2]. Стоимость получаемого адсорбента высока – до 30 долл. США за 1 кг.

Анализ научно-технических литературных источников показывает, что в настоящее время в качестве адсорбентов нефти и нефтепродуктов все более широкое применение находят синтетические волокнистые материалы, полученные простым и одностадийным методом распыления расплава полимера газовым потоком (melt-blown) [1], [3]. В качестве сырья используют гранулированные полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат, а также вторичные термопласты, полученные путем утилизации пластиковых бутылок, одноразовой посуды, одноразовых шприцов, пакетов и др).

Основная часть

Полимерные волокнистые melt-blown материалы (далее – ПВМ) представляют собой совокупность полимерных волокон, когезионно скрепленных в местах контакта и образующих волокнистую массу. Наличие когезионной связи между волокнами освобождает от необходимости использовать в производстве ПВМ дополнительные процессы иглопробивания, сшивания и т. п. Технология melt-blown позволяет придавать сорбирующим элементам формоустойчивость и конструктивную определенность.

Основными параметрами ПВМ, определяющими их сорбционные характеристики, являются плотность и диаметр волокон. Плотность материала можно регулировать в пределах $0,05\text{--}0,5\text{ г/см}^3$, диаметр волокон $5\text{--}500\text{ мкм}$ (рис. 1). В некоторых случаях параметры фильтроадсорбционной очистки определяются природой волокнистой матрицы ПВМ. Например, ПВМ, состоящие из тонких липофильных волокон (полиэтилен, полипропилен), являются отличными адсорбентами нефти [5]. Их характерными свойствами являются высокая адсорбционная способность, регулируемое распределение волокон по диаметру и по плотности укладки, большой объем пустот между волокнами, проницаемость для жидкостей и газов. Отличительными факторами настоящих сорбентов являются увеличение избирательности, сродство сорбента к нефти, нефтепродуктам и увеличение эффективности их сорбции с поверхности воды и суши (липофильность) [6]. Изготовленные в виде рулонов, шлангов, плавающих подушек, они могут служить для удаления нефти с поверхности воды, защиты берегов водоемов и сбора вытекших нефтепродуктов при аварийных ситуациях на предприятиях и транспорте. Перспективной областью применения ПВМ является устранение последствий нефтяных аварий [7].

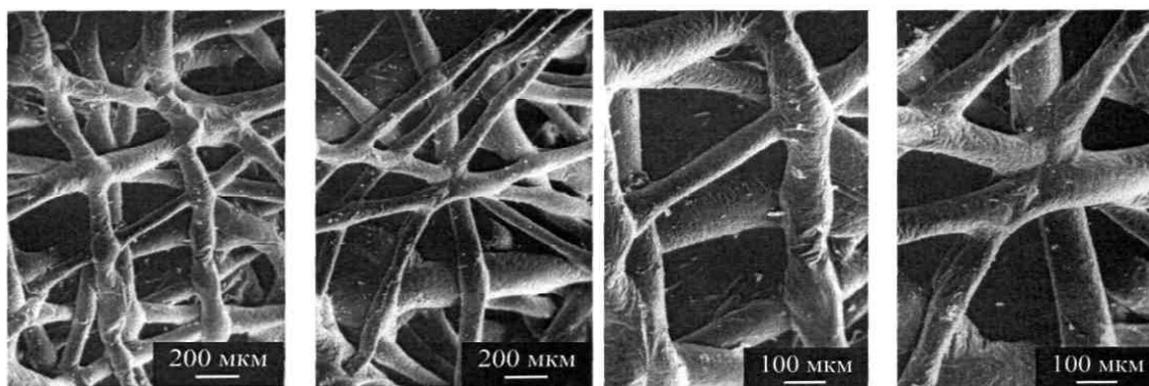


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения разных участков срезов полимерного волокнистого melt-blown материала

Опытные ПВМ на основе полиолефинов не уступают, а в некоторых случаях превосходят по адсорбционной емкости композиционные нетканые материалы зарубежного производства, специально предназначенные для целей сбора нефтепродуктов. Так, по технологии melt-blown известен материал на основе термопластичного полимера, который состоит из хаотически расположенных волокон диаметром $5\text{--}20\text{ мкм}$ и плотностью $0,01\text{--}0,2\text{ г/см}^3$ [4]. Впитывание и удержание жидкостей в нем происходит за счет капилляров, образованных волокнами, скрученными в жгуты и клубочки. Содержание таких капилляров в материале достигает 60 %, а остальные 40 % волокон создают основу материала. При содержании капилляров в материале от 30 до 60 % создается оптимальная впитывающая способность материала. Данный материал способен впитывать жидкость в 40–50 раз больше собственного веса.

Одним из важнейших преимуществ сорбентов из волокнистых материалов является высокая способность к регенерации без значительной потери сорбционной емкости при последующих применениях. На рис. 2 показана зависимость сорбционной емкости образцов волокнистых материалов от количества циклов регенерации. Причем в качестве сырья наиболее актуальным будет использование отходов термопластов, что придает этой идее актуальность не только со стороны улучшения экологической ситуации, но и переработки вторичного полимерного сырья, что в целом снизит стоимость выпускаемых сорбентов. Видно, что сорбционная способность melt-blown волокна сохраняется на уровне 50–70 % от первоначальной.

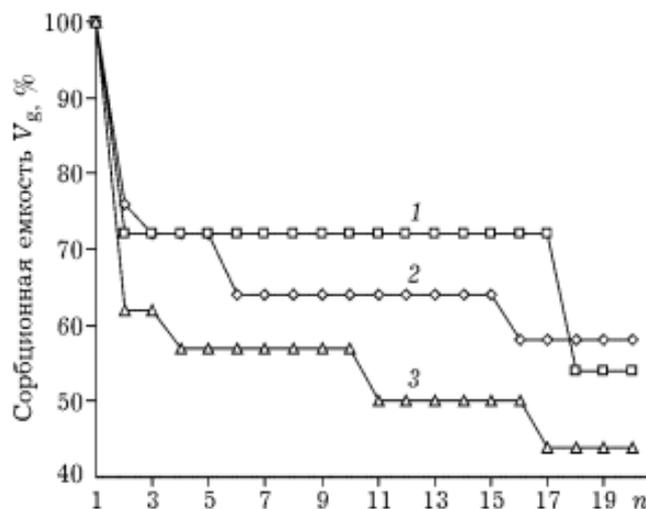


Рис. 2. Сорбционная емкость, %, полимерного волокна из отходов термопластов по нефти при многократном использовании n : 1 – волокно из одноразовых медицинских шприцев (полипропилен); 2 – волокно из пластиковых бутылок (полиэтилентерефталат); 3 – волокно из смеси отработанных корпусов и штоков одноразовых шприцев (полиэтилен и полипропилен)

Высокая степень извлечения эмульгированного нефтяного масла (60–90 %) наблюдается при фильтрации через ПВМ замасленной воды даже в жестких динамических режимах [5]. Эффективность фильтрации при прочих равных условиях изменяется обратно пропорционально плотности и диаметру волокна и зависит от липофильности полимерных волокон. Характер зависимостей эффективности фильтрации от плотности и диаметра волокна свидетельствует о том, что улавливание маслопродуктов происходит не только вследствие их адсорбции на поверхности волокон, но и путем удержания коагулирующих микрокапель масла в поровом пространстве материала. Это соответствует теоретическим представлениям о механизмах фильтрации масляных эмульсий в волокнистых материалах [9].

Степень извлечения из воды эмульгированных маслянистых веществ melt-blown материалами увеличивается при задании волокнам электростатических и магнитных свойств. Поле электростатического заряда в таких сорбентах:

- способствует электростатическому захвату частиц загрязнений и капель масляных эмульсий;
- обеспечивает разделение органических жидкостей на полярные и неполярные компоненты, что существенно облегчает осаждение частиц загрязнений;
- стимулирует ориентацию органических молекул неполярными фрагментами наружу, что повышает липофильность системы [8].

Для разработки эффективного сорбента ПВМ модифицируют путем введения в материал волокна поляризованных в поле коронного разряда частиц минерального напол-

нителя, вследствие чего материал волокна поляризуется, приобретая заряд электрета [12]. Поляризация волокон материала способствует лучшему задержанию трансформаторного масла в слоях материала [8], которое является производным продуктом парафиновых углеводородов. Нефть является сложной смесью углеводородов и некоторых других органических соединений, а ее производные – нефтепродукты (масла, дизельные топлива, мазут и др.). Таким образом, улучшаются сорбционные свойства полимерного волокнистого материала относительно нефти и нефтепродуктов [3].

Кроме того, на поверхности волокон ПВМ, находящихся в вязкотекучем состоянии, адгезионно закрепляются твердые частицы минерального сорбента, в качестве которых используется модифицированная бентонитовая глина [13].

Технология melt-blown позволяет получать волокнистый материал с заданными характеристиками плотности, с заданным диаметром волокна и с наполнителем, с адгезионно закрепленными на поверхности волокон твердыми частицами минерального сорбента, формой и размерами в зависимости от формы и размеров формообразующей подложки [8].

Таким образом, используя свойства аддитивности, получают эффективный комбинированный сорбент [15], суммирующий сорбционные способности модифицированного полимерного волокнистого материала и адгезионно закрепленных на поверхностях волокон твердых частиц бентонитовых глин.

В качестве полимерных материалов для изготовления образцов выступал полипропилен с поляризованным в поле коронного разряда напряженностью 8–21 кВ/см наполнителем (диоксид кремния SiO_2) дисперсностью 5–10 мкм с концентрацией в волокне 8–16 % и адгезионно закрепленными на волокнах частицами бентонитовой глины дисперсностью 5–10 мкм в количестве 4–21 мас. %, модифицированной соапстоками жирных кислот [14]. В результате поляризации на волокнах материала формируется биполярный заряд электрета эффективной поверхностной плотностью $\sigma_{\text{эф}} = 0,20\text{--}0,28$ нКл/см².

С целью определения сорбирующей способности полученного материала создавали 0,6%-ю эмульсию нефти в воде, которую пропускали через разработанный многослойный полимерный волокнистый материал. Взвешиванием определяли количество израсходованного сорбента и исходя из этого рассчитывали количество нефти, поглощенной 1 г сорбирующего материала (рис. 3).

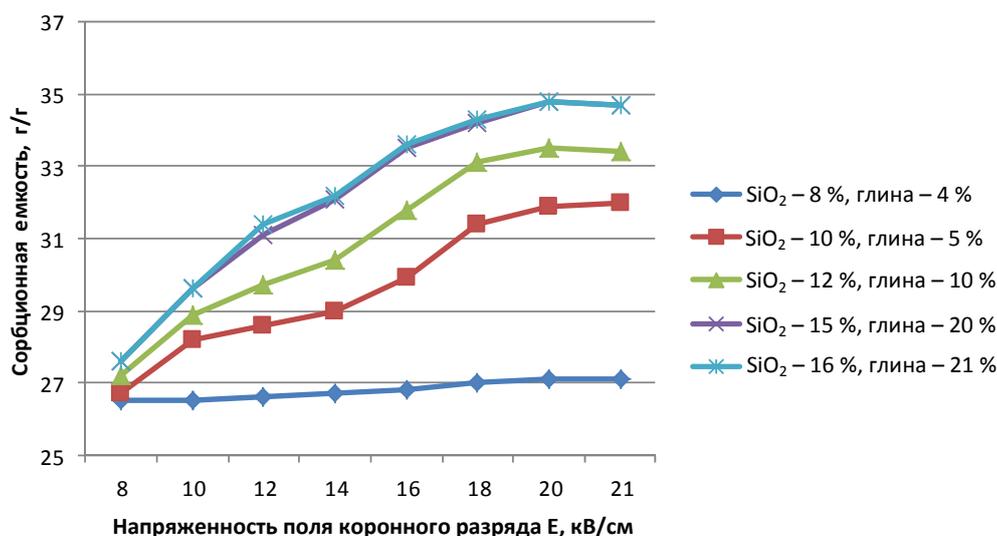


Рис. 3. График зависимости сорбционной емкости комбинированного сорбента из полипропилена по нефти от наличия модифицированных наполнителей

По результатам проведенных испытаний видно, что наибольшую сорбционную емкость имеют два образца полимерного волокнистого материала, выполненных из полипропилена с поляризованным в поле коронного разряда напряженностью 18 кВ/см наполнителем (диоксид кремния SiO_2) с концентрацией в волокне 15–16 % и адгезионно закрепленными на волокнах частицами модифицированной бентонитовой глины в количестве 20–21 мас. %, модифицированной соапстоками жирных кислот.

В результате исследования выявлено, что сочетание инкапсулированного в волокне полимерного материала поляризованного дисперсного наполнителя в виде частиц диоксида кремния SiO_2 с нанесенными на волокна материала частицами модифицированной бентонитовой глины существенно повышает эффективность сбора диспергированной в воде нефти. Это, по-видимому, обусловлено тем, что приобретаемый на поверхности волокон биполярный заряд электрета способствует лучшему смачиванию поверхности волокна за счет деформирования сольватных оболочек и дезориентации дипольных молекул воды. В итоге улучшаются гидрофобные свойства полимерных волокон. Дальнейшее увеличение количества применяемых наполнителей приводит к увеличению веса самого сорбента и снижает его сорбционную способность за счет уменьшения пористости.

Вместе с тем, согласно коммерческой рекламе, синтетические адсорбенты обладают высокой сорбционной емкостью, хорошей флотуемостью, гидрофобностью и регенерацией. Однако все эти показатели получают в лабораторных условиях. Использование же в реальных условиях показывает, что их сорбционная способность оказывается, как правило, в разы ниже по сравнению с экспериментально установленной [10].

Многokратное использование сорбентов возможно только при сборе чистых фракций нефти. Чаще всего уже после двух-трех циклов регенерации емкость сорбента значительно снижается, так как его поры забиваются грязью и тяжелыми фракциями, структура сорбента может деформироваться.

Причиной ухудшения сорбции также может послужить изменение физико-химических свойств разлитой нефти в результате ее испарения, окисления, эмульгирования и других процессов. Повышенное содержание в нефти газа, легких фракций и эмульгированной воды приводит к увеличению расхода сорбента для ее удаления с поверхности воды [11].

Как известно, количество поглощаемого сорбентами вещества, прежде всего, зависит от их свободной площади и свойств поверхности. Увеличение площади поверхности ПВМ может быть достигнуто различными методами [10], одним из которых является измельчение. Полученные таким образом «перья» различаются не только уровнем развитости поверхности, но и механизмом осуществления сорбционного процесса. Однако предел измельчения частиц с целью увеличения их поглощательной способности по отношению к нефти и нефтепродуктам ограничен. С уменьшением размера частиц ПВМ происходит уменьшение их массы. При этом снижение может достигнуть критической точки, когда сила воздействия частицы на поверхность нефти не превысит силы ее поверхностного натяжения, и частица не смачивается. Соответственно, не происходит процесса адсорбции.

Поглощение нефти и нефтепродуктов при локализации и ликвидации аварийных разливов на поверхности воды и суши гидрофобными порошковыми материалами вместе с тем не сводится только к процессу поверхностной адсорбции. Процесс адсорбции в реальных условиях доминирует лишь только в случае очистки поверхности водоемов от тонких мономолекулярных пленок нефти и нефтепродуктов. В случае применения предлагаемых ПВМ в виде «перьев» для очистки сильно загрязненной нефтью поверхности воды, наряду с процессом адсорбции, будет про-

текать процесс сгущения нефти вследствие образования суспензии гидрофобных частиц в данной жидкой фазе. В последующем образовавшиеся коагуляты нефти с сорбентом можно будет легко собирать при помощи скиммеров.

Заключение

В результате улавливание нефтепродуктов будет происходить не только за счет адсорбции поверхности волокон, но и вследствие стимулированных физическими полями электрокапиллярных и магнитно-капиллярных явлений. Отработанные же волокнистые адсорбенты могут легко утилизироваться. Помимо сжигания и использования в дорожном строительстве, наиболее перспективным является экструзионная переработка в гранулы с последующим повторным формированием волокон. Установлено, что полимерный melt-blown материал, загрязненный соединениями нефти и нефтепродуктов, при определенных температурных условиях вступает с ними в физико-химическое взаимодействие. Вследствие этого к полимерной цепи прививаются фрагменты, сообщающие продукту повышенную физико-химическую активность, что может еще более усилить его липофильность и сорбционную способность.

Предложенная разработка комбинированного сорбента найдет применение при ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов в случае использования его в виде разнообразных гранул, маслосорбительных салфеток, рулонов, прочных полос для сбора нефти с поверхности воды путем траления, матов, заградительных бонов, нефтеулавливающих сетей, подушек и сыпучего порошкового сорбента.

Литература

1. Вертячих, И. М. Полимерные волокнистые melt-blown материалы для ликвидации аварий с разливами нефти и нефтепродуктов / И. М. Вертячих, В. И. Жукалов // Чрезвычайные ситуации: образование и наука. – 2011. – № 1 (6). – С. 53–58.
2. Котов, С. Г. Влияние условий проведения испытаний сорбционных материалов для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на кинетику сорбции / С. Г. Котов, М. А. Ксенофонтов, Ю. В. Заневская // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. – 2007. – № 1 (21). – С. 54.
3. Полимерные волокнистые melt-blown материалы / В. А. Гольдаде [и др.] // ИММС НАНБ, 2000. – С. 5.
4. Сорбирующий волокнисто-пористый материал : пат. № 2126715 Рос. Федерации / А. И. Чернорубашкин, А. В. Сиканевич, В. Ф. Гайдук, Н. В. Комарницкий, В. И. Балыкин. – 1999. – Бюл. 22.
5. Плевачук, В. Г. Струйные и адсорбционные характеристики нетканых волокнистых полимерных фильтрующих материалов, полученных методом пневмоэкструзии / В. Г. Плевачук, А. В. Макаревич, Е. И. Паркалова // Хим. волокна. – 1997. – № 1. – С. 31–34.
6. Способ сорбции нефти и нефтепродуктов с поверхности воды : пат. Рос. Федерации № 2093640.
7. Применение волокнистых полимерных материалов для ликвидации разливов нефтепродуктов, вызванных последствиями стихийных бедствий / И. М. Вертячих [и др.] // Тез. докл. Межд. конф. «Стихия. Строительство. Безопасность», Владивосток, 1997. – 358 с.
8. Кравцов, А. Г. Полимерные волокнистые фильтры для преодоления экологических последствий чрезвычайных ситуаций / А. Г. Кравцов, С. А. Марченко, С. В. Зотов ; под общ. ред. А. Г. Кравцова. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2008. – 280 с.

9. Шагов, А. А. Математическая модель фильтрации эмульсии в волокнистых материалах / А. А. Шагов, В. А. Любименко, В. М. Бельков // Коллоид. журн. – 1992. – Т. 54, № 5. – С. 175–181.
10. Предотвращение загрязнения окружающей среды в нефтяной промышленности зарубежных стран. ОЗЛ, ВНИИОЭНГ, 1975. – 82 с.
11. Сбор разлитой нефти с поверхности водоемов / Г. П. Бочкарев [и др.]. – НТС сер. «Коррозия и защита». – 1980. – № 7. – С. 23–25.
12. Электрическая поляризация в контакте с электретами / В. А. Белый [и др.] // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 302, № 1. – С. 119–122.
13. Бобрышева, С. Н. Новые результаты разработки отечественных адсорбентов для нефти и нефтепродуктов / С. Н. Бобрышева, М. М. Журов, Л. О. Кашлач // Чрезвычайч. ситуации: образование и наука. – 2012. – Т. 7, № 2. – С. 28–33.
14. ТУ РБ 190239501.034–2002 Соапсток.
15. Комбинированный сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов : пат. Респ. Беларусь, МПК В 01J 20/00 / И. М. Вертячих [и др.] ; заявитель и патентообладатель Гос. учреждение образования «Ун-т гражд. защиты М-ва по чрезвычайч. ситуациям Респ. Беларусь». – № 21088 ; заявл. 02.05.2013 ; опубл. 30.06.2017.

Получено 24.11.2017 г.