

УДК 532.546

СБОР НЕФТЯНЫХ ПЯТЕН С ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ СОРБЕНТАМИ

М.Д.Шульга, магистрант гр. OZMPMI-21, II курс

Г.Я.Хусаинова, к.ф.-м.н., доцент

Башкирский государственный университет

Филиал БашГУ в г. Стерлитамак

г. Стерлитамак

Ключевые слова: полимер, сорбент, нефть, полипропилен, адсорбционная активность, нефтепродукты, губки и пены.

Разливы нефти при авариях танкеров и трубопроводов представляют серьёзную угрозу для окружающей среды, приводят к потере энергоносителей и сильно загрязняют морскую воду. Одним из эффективных средств ликвидации разливов нефти по поверхности водоёмов является её механическое извлечение по механизму сорбции. Осуществлён поиск и проведён анализ научно-технической литературы на английском языке за 2000–2017 гг., посвящённой проблеме разработки сорбентов на основе полимерных материалов, предназначенных для сбора (абсорбции) разлитой нефти и нефтепродуктов с поверхности водоёмов с возможностью последующей рекуперации полезного продукта.

Разливы нефти при авариях представляют угрозу для окружающей среды, сильно загрязняя морскую воду. Исследования по ликвидации последствий нефтяных аварий включают эксперименты по оценке эффективности и экономичности различных методов защиты и очистки морской воды [1-3]. Одним из наиболее важных способов ликвидации разливов нефти по поверхности водоёмов является её механическое извлечение по механизму сорбции. В первой части настоящего обзора рассматривались нефтесорбенты трёх классов: целлюлозные материалы, акрилатные сополимеры и синтетические каучуки, которым за последние десятилетия посвящено наибольшее число работ в англоязычной литературе. Задачей второй части является рассмотрение остальных материалов для сорбции нефти с поверхности водоёмов.

Полипропилен. В работе изучали абсорбционные свойства коммерческого волокна из полипропилена (нетканый материал). Абсорбционную ёмкость оценивали на различных типах нефтепродуктов. Полипропиленовый материал показал наивысшую абсорбционную ёмкость из всех материалов: 4–4.5 г/г, в зависимости от типа нефти и условий (исследовали ещё коммерческий целлюлозный материал из обработанной древесины и три коммерческих сорта вспученного минерала перлита с острова Милош) [4, 5].

Некоторые авторы считают полипропилен идеальным материалом для сорбции нефти при её разливе из-за его низкой плотности,

слабоговодопоглощения и хорошей физической и химической стойкости. Оценивали различные виды полипропиленовых нетканых волоконных сорбентов с точки зрения нефтесорбционных свойств и удержания нефти. Наиболее важными факторами для сорбентов из нетканого полипропиленового материала являются диаметр волокна, пористость сорбента и вязкость нефти. У сорбента с более высокой пористостью отмечалась более высокая начальная сорбция. Удержание нефти имело три фазы: в первую минуту скорость высвобождения была очень высокой, затем выпуск нефти уменьшался («переходная зона»), а в последний период был устойчив. Тяжёлая нефть показала низкий уровень высвобождения по сравнению с более лёгкой для всех сорбентов. Максимальное нефтепоглощение достигало 14–15 г/г.

Волоконные сборки, состоящие из натуральных и синтетических волокон, а также смеси натуральных и синтетических волокон были предметом изучения статьи, для сорбции брали нефть высокой плотности и дизельное топливо. Из 100% полипропиленовых, капковых и молочайных волокон изготавливали ряд наполненных волоконных материалов и ещё один ряд связанных структурных волоконных сборок был изготовлен из смеси капков–полипропилен в соотношении 70/30 и смеси из молочайных и полипропиленовых волокон 70/30. Высокая пористость волоконных сборок указывала на высокую сорбционную ёмкость. Сборка полипропиленового волокна продемонстрировала самую высокую сорбционную ёмкость (16–18 г/г). При более высокой пористости (выше 0,98) сорбционная ёмкость материала ухудшалась из-за крупных межволоконных пор. Все волоконные сборки показали более высокую сорбционную ёмкость к нефти высокой плотности по сравнению с дизельным топливом.

Губки и пены (полиуретан, меламин-формальдегидная смола). Супергидрофобные губки и губчатые материалы в последнее время привлекают большое внимание в качестве сорбционных материалов для очистки разливов нефти благодаря хорошей сорбционной способности и высокой селективности. Актуально изготовление супергидрофобных губок с рециклируемостью, хорошей механической прочностью, низкой стоимостью и для крупномасштабного производства. Авторы покрывали полиуретановые губки оксидом графена. Они являются гидрофобными и олеофильными, что обуславливает высокую абсорбцию органических жидкостей. Для всех испытанных органических жидкостей поглощение было выше 80 г/г, наибольшее значение (160 г/г) достигалось для хлороформа. Кроме того, абсорбционная ёмкость губки не ухудшалась после 50-кратного повторного использования, то есть губка обладает рециклируемостью. В статье предложен простой и экономически эффективный способ изготовления супергидрофобных губок силанизацией коммерческих меламин-формальдегидных губок погружением в раствор алкилсилановых соединений. Силанизация осуществлялась по вторичным аминогруппам на поверхности губки с образованием самоорганизованных поверхностных монослоёв. Это

давало возможность регулировать поверхностные свойства губок от гидрофильности до супергидрофобности с контактным углом воды 151° .

Супергидрофобная силанизированная меламина губка сорбировала широкий спектр органических растворителей и нефти с ёмкостью 82–163 г/г (в зависимости от полярности и плотности), показывала высокую селективность и рециклируемость с сохранением более чем 90% абсорбционной ёмкости после 1000 циклов.

Методом пиролиза и гидрофобно-модифицирующей постобработки в работе получили сверхлёгкую, огнеупорную и сжимаемую пену (так называемую UFC-пену) с использованием коммерчески доступных полимеламин-формальдегидных пеноматериалов в качестве прекурсоров. Такой пеноматериал не только эффективно отделяет нефть от воды, но также обладает очень высокой абсорбционной ёмкостью (до 158 г/г) [6].

Для рециркуляции пеноматериалов благодаря их огнестойкости и сжимаемости могут применяться перегонка, сжигание и сжатие (или их комбинация) в зависимости от типа загрязнителей, что делает их универсальными и практичными абсорбентами. Парофазным осаждением с последующей полимеризацией полипиррола и дальнейшей модификацией пальмитиновой кислотой синтезировали высокогидрофобную и высокоолеофильную губку. Она имеет высокую абсорбционную ёмкость при удалении разливов нефти с поверхности воды и способна эмульгировать смеси нефть–вода. Губка может быть сжата несколько раз без повреждений, и абсорбированная нефть легко извлекается. Такая гидрофобная губка может собирать нефть из воды, как в статических, так и в турбулентных условиях. Предлагаемый метод прост и недорог. Импрегнируемость различных сыпучих материалов в качестве наполнителей нефтепоглощающих бонов была предметом статьи. Авторы подбирали материал, который характеризовался бы наименьшей гигроскопичностью и наибольшей поглощаемостью по отношению к типичным видам топлива, используемым на море. В лабораторных условиях изучались природные, минеральные и синтетические сорбенты, в том числе полиуретан низкой и высокой плотности. Образцы десяти сортов сорбента по 2 г обрабатывали одинаковым количеством дизельного топлива, мазута и морской воды в течение 5 мин. Для достоверности для сорбента, признанного наиболее гидрофобноолеофильным, тест проводили пять раз. Полиуретан (ПУ) низкой плотности показал наилучшие результаты: 45.7 г/г для дизельного топлива, 46.6 г/г для тяжёлого топлива и 7 г/г для морской воды. Соответствующие показатели для ПУ высокой плотности составляют 4.5, 5.8 и 4.1 г/г соответственно (ср. для полипропиленового волокна: 17.7, 22.9 и 1.2 г/г). Метод, описанный в статье, может быть использован для проверки пригодности различных материалов для сбора нефтяной плёнки с поверхности воды.

Авторы доказывают, что структурные параметры пор полимерных пенопластов играют фундаментальную роль для эффективного удаления

нефти из воды. Функционализированные полимерные пены являются эффективными абсорбентами нефти. Экспериментальное и теоретическое исследование показало, что пенополиуретановые пены с сильно взаимосвязанными открытыми пористыми структурами и размерами пор менее 500 мкм способны достигать ёмкости нефтепоглощения до 30 г/г. Химическая функционализация пористой структуры не повышает эффективность поглощения нефти, но повышает избирательность этого процесса.

В статье для удаления и рециркуляции нефти и органических растворителей с поверхности воды изготовлена супергидрофобная полиуретановая губка с использованием комбинированного метода межфазной полимеризации (МП) и молекулярной самосборки. Готовая губка обладает суперсмачивающей характеристикой суперолеофильности в атмосфере и супергидрофобностью, как в атмосфере, так и под слоем нефти. Она быстро и селективно поглощает различные виды нефтей – до 29,9 г/г. Благодаря ковалентной комбинации скелета губки и тонкой полиамидной плёнки после МП супергидрофобные губки могут быть повторно использованы для разделения нефти и воды в течение 500 циклов без потери супергидрофобности, демонстрируя наивысшую рециклируемость среди известных абсорбентов. Такую губку также можно использовать для непрерывного поглощения и вытеснения нефти и органических растворителей с водных поверхностей с помощью вакуумного насоса. Всё это делает заявляемый материал перспективным для очистки разливов нефти.

Список источников и литературы:

1. Шагапов В.Ш., Хасанов И.Ю., Хусаинова Г.Я. Моделирование процесса удаления нефти с поверхности воды методом прилипания // Экологические системы и приборы. 2003. № 5. С. 33.
2. Хусаинова Г.Я., Рахимова А.Р. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЛОКАЛИЗАЦИИ НЕФТИ НА ПОВЕРХНОСТИ СТОЯЧЕЙ ВОДЫ // Моделирование. Фундаментальные исследования, теория, методы и средства Материалы 18-ой Национальной молодежной научно-практической конференции. 2018. С. 60-61.
3. Хусаинова Г.Я. РАЗРАБОТКА ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ "ОСОБО ОХРАНЯЕМЫЕ ПРИРОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ" // Экологические системы и приборы. 2018. № 9. С. 18-21.
4. Согабайда, Н. А. Сорбционные материалы и их применение при очистке сточных и природных вод от нефте-продуктов / Н. А. Согабайда // вып. 52. – 2011. – С. 1–2.
5. Телемисова, А. К Сорбционные материалы и их применение для очистки сточных вод от нефтепродуктов / А. К. Телемисова. – Москва, Астана. – 2015.

6. Kugatov, P. V. Получение пористых углеродных материалов на основе нефтяного пека и сажи / P. V. Kugatov, B. S. Zhirnov // Башкирский химический журнал. – 2011. – С. 81.