

УДК 504.054:665.7:54-414

## ПРИЧИННО-НАСЛІДКОВЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ДО РОЗРОБКИ НОВИХ СОРБЕНТІВ ДЛЯ ЛІКВІДАЦІЇ АВАРІЙНИХ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЕМІСІЙ НАФТОПРОДУКТІВ

Ю. В. Зеленько,\* М. Л. Сорока,\* С. В. Бойченко\*\*

Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту  
імені академіка В. Лазаряна\*  
Національний авіаційний університет\*\*  
j.zelenko@mail.ru

*Наведено результати вивчення властивостей сорбенту нафтопродуктів на основі відходів житлово-комунального господарства та целюлозно-паперової промисловості. Розглянуто еколого-економічну оцінку можливості використання сорбенту для ліквідації аварійних та технологічних емісій нафтопродуктів.*

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

*The results of studying the properties of the oil sorbent based on the waste of utilities and paper industry were represented. The ecological and economic assessment of the feasibility of using the sorbent for elimination of emergency and technological issues of oil was considered.*

**Keywords:** sorbent, elimination of accident, oil.

### Вступ

Актуальною проблемою екологічної безпеки є проблема ліквідації екологічних наслідків аварій і технологічних розливів нафтопродуктів. Збільшення обсягу перевезень і використання нафтопродуктів у різних технологічних процесах призводить до збільшення кількості аварій та технологічних розливів, загальної емісії нафтопродуктів у довкілля. При цьому недосконалість матеріалів і технологій збирання розлитих забруднювальних 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, що перевозяться залізницею, особливе місце займають нафтопродукти, обсяги перевезень яких для транзитних країн, у тому числі України, мають тенденцію до зростання [1]. Водночас, інтенсифікація транзиту нафтопродуктів залізничним транспортом України може призвести до збільшення кількості аварійних ситуацій та загальної емісії вуглеводнів у довкілля в цілому.

Як свідчить статистика країн-учасниць Організації співдружності залізниць [2], понад 60 % загальної емісії речовин у довкілля внаслідок транспортних аварій становлять нафта та продукти її переробки. За даними Проектно-конструкторського бюро вагонного господарства Російських залізниць за 2007 рік, понад 80 % інцидентів, пов'язаних з перевезенням небезпеч-

них вантажів, відбулося з вантажною групою — нафта та нафтопродукти.

Деякі фахівці [3—4] відзначають — щорічні втрати нафти та нафтопродуктів при видобуванні, транспортуванні та зберіганні тільки в Росії сягають 8..9 млн т щорічно.

У світовій практиці для повного збирання нафтопродуктів з будь-яких поверхонь, як правило, використовують спеціальні поглинальні матеріали — сорбенти. В умовах діяльності сучасної промислової та транспортних систем України проблема створення бази сорбентів нафтопродуктів є актуальною [5—8].

На нашу думку, формувати базу матеріалів для ліквідації аварій з нафтопродуктами доцільно саме з сорбентів на основі відходів підприємств. Це має значний екологічний та економічний ефект. Розроблення сорбентів нафтопродуктів на основі відходів місцевої промисловості дозволяє вирішити одразу декілька проблем, а саме:

- 1) створення бази матеріалів для збирання розливів нафтопродуктів;
- 2) утилізацію відходів місцевої промисловості України;
- 3) економію синтетичних сорбентів нафтопродуктів на потреби промисловості;
- 4) економію витрат на доставку сорбенту з інших регіонів.

Таким чином, на сьогодні існує потреба в розробленні та створенні нових сорбентів нафто-

продуктів на основі відходів виробництв та методики їх комплексної оцінки.

Запропоновано новий сорбент нафтопродуктів на основі промислових відходів. Як сировина для виробництва сорбенту нафтопродуктів було обрано відходи місцевої промисловості: скоб Дніпропетровської паперової фабрики, а як домішка до відходів паперового виробництва при створенні сорбенту було вирішено використовувати відходи житлово-комунального господарства — опале листя насаджень зелених зон (висушені опалі листові пластинки *Castanea sativa*, розмелені до фракції 1...3 мм), очеретяну січку, тирсу сосни, акації та тополі в різних варіантах та співвідношеннях.

Попередньо встановлено, що головними показниками для порівняльної характеристики сорбенту нафтопродуктів є склад сорбенту (природа матеріалу), відносна вологість та дисперсність [1].

Під час вивчення поглинальної здатності запропонованого сорбенту першочергово нами було визначено вплив співвідношення вагових часток відходів у сорбенті на показники поглинання. У подальшому досліджувалось вплив розміру фракції сорбенту на його поглинальну здатність. Вивчення кінетики та впливу відносної вологості

сорбенту на його поглинальну здатність було виконано з використанням сорбенту з усередненим фракційним складом (за ГОСТ 16189-70) при природній вологості та кімнатній температурі.

Кінетику процесу насичення сорбентів нафтопродуктами виконували відповідно до методики [1]. Наважки проб сорбентів зважували з точністю 0,2 %. Загальну похибку досліду оцінено в межах 2.5 %. Вивчаючи вплив фракційного складу сорбенту на його поглинальну здатність підготовку проб виконували методом ситового фракціонування за ГОСТ 12536-79 та ГОСТ 16187-70. При вивченні впливу на процеси насичення природної вологості проб сорбенту, остання була визначена гравіметричним методом відповідно до ГОСТ 28268-89 та ГОСТ 12597-67.

Для отримання оптимальних показників поглинальної здатності сорбенту  $W$  нами було визначено співвідношення відходів паперового виробництва та житлово-комунального господарства у його складі. Для цього були обрані зразки сорбентів з різним вмістом підготовленої рослинної складової  $V$ . Задля забезпечення чистоти досліду використовувалися проби з фракцією 1...5 мм при їх природній вологості. Поглинальна здатність цих зразків наведена в таблиці.

**Залежність поглинальної активності зразків сорбенту від кількісного співвідношення компонентів**

$V$ , ваг. %	$W$ (г нафтопродукту/г сорбенту)		
	Бензин марки А-95	Дизельне пальне марки Л	Олива М-14-В <sub>2</sub>
0	1,49	1,46	1,99
10	1,64	1,67	2,15
30	1,73	1,88	2,19
50	1,75	1,85	2,24
70	1,91	1,90	2,34
100	2,00	2,60	3,00

Збільшення питомої частки відходів житлово-комунального господарства у складі сорбенту призводить до збільшення  $W$  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  $W$  у ряді «бензин — дизельне пальне — олива моторна» можна пояснити збільшенням в'язкості нафтопродукту та можливими міжмолекулярними взаємодіями нафтопродукту та целюлози.

Слід додати — збільшення вмісту відходів житлово-комунального господарства більше ніж

50 ваг. % призводить до порушення цілісності структури гранули сорбенту.

Для оцінювання характеру впливу фракційного складу, відносної вологості та кінетики процесу насичення сорбенту на його поглинальну здатність нами було досліджено проби сорбентів  $A$  та  $B$  з різним вмістом відходів житлово-комунального господарства: з показником  $V$  (див. таблицю) на рівні 0 ваг. % (сорбент  $A$ ) та з найбільш оптимальним показником  $W$ , при якому вміст відходів житлово-комунального господарства становив 70 ваг. % (сорбент  $B$ ) при їх природній вологості (рис. 1). Час насичення сорбенту нафтопродуктами дорівнював 24 год за температури 21 °С. Аналізуючи графік на рис. 1 приходимо до висновку, що показник  $W$  залежить від фракційного складу сорбенту в широких межах.

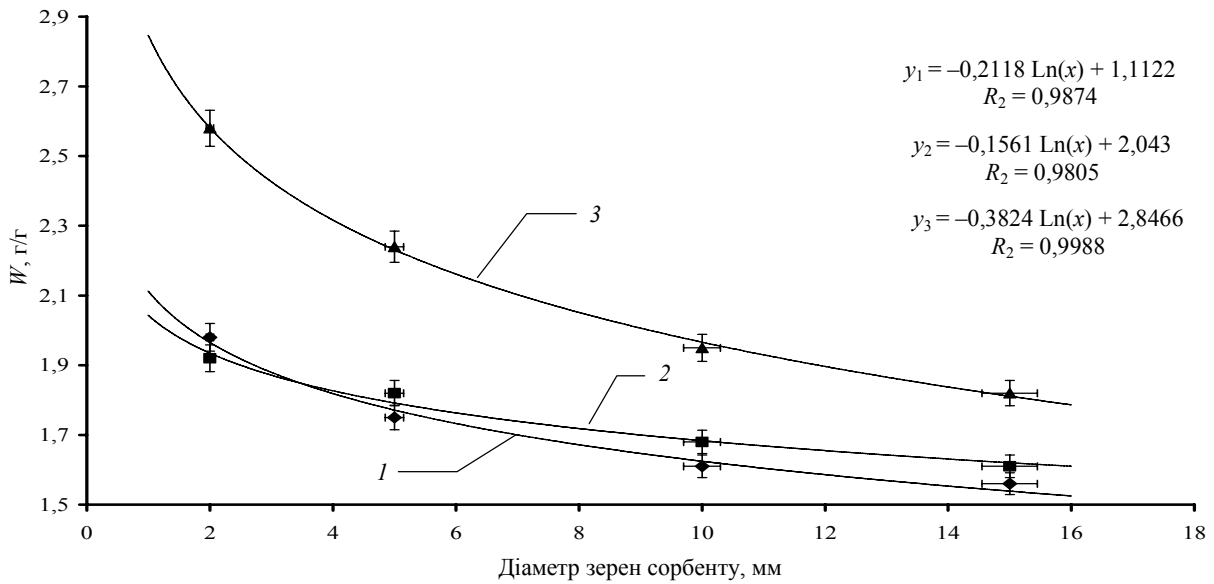


Рис. 1. Залежність поглинальної здатності  $W$  сорбенту від фракційного складу:  
 1 — бензин марки А-95; 2 — дизельне пальне марки Л; 3 — моторна олива М-14-В<sub>2</sub>;  
 ( $y_n = f(x)$ ) — апроксимація результатів дослід;  $R^2$  — достовірність апроксимації)

Особливо це помітно на прикладі поглинання моторної оливи. Тенденція до зниження поглинальної здатності зразків сорбенту А подібна аналогічній для сорбенту В.

Різко виражене зниження поглинальної здатності сорбенту при збільшенні діаметра зерен, на нашу думку, свідчить про домінуючий вплив поверхневого поглинання (адсорбції) над об'ємним. Це, у свою чергу, свідчить про повільне просочування мінерального масла в шар сорбенту в процесі поглинання.

Результати вивчення впливу зволоження сорбенту В на його показники  $W$  наведено на рис. 2.

Загальною є тенденція зниження поглинальної здатності за всіма групами нафтопродуктів.

Значне падіння поглинальної здатності спостерігається вже при 10 ваг. % відносної вологості проб сорбенту.

Це можна пояснити взаємодією гідратних комплексів органічних і мінеральних складових відходів з фракціями нафти.

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

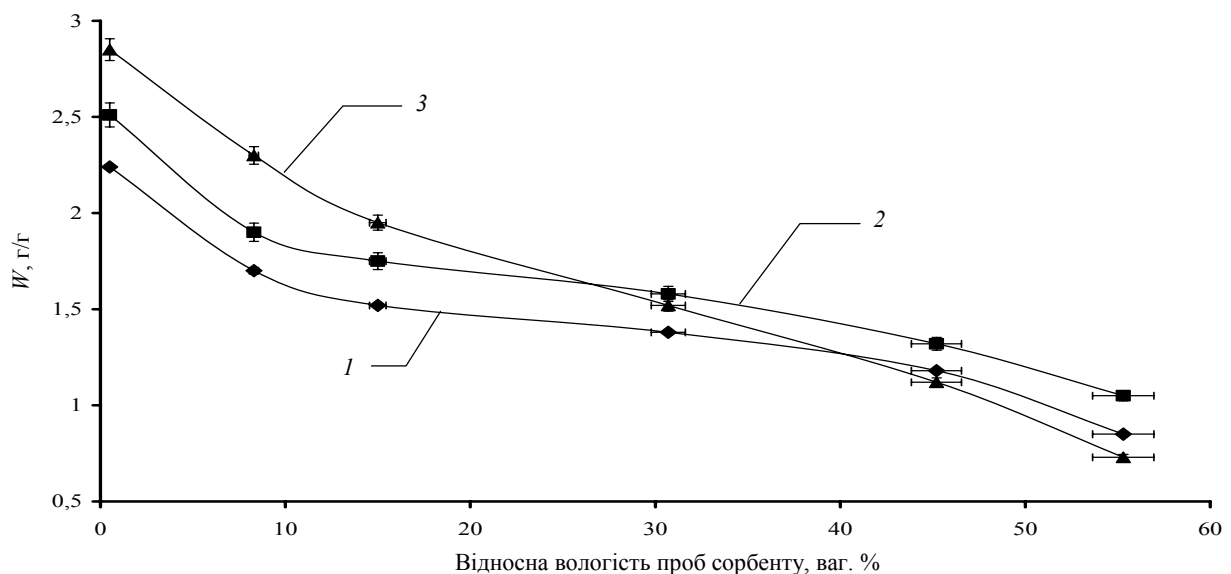


Рис. 2. Залежність поглинальної здатності  $W$  сорбенту від відносної вологості:  
 1 — бензин марки А-95; 2 — дизельне пальне марки Л; 3 — моторна олива М-14-В<sub>2</sub>

Цікавою, з практичного погляду, є поведінка кривих у проміжку 10...30 ваг. %. Для сорбенту *A* характерна рівномірна регресійна лінійна закономірність. Навпаки, для сорбенту *B* на цьому проміжку характерним є нівелювання показника *W*, з подальшим різким спадом на проміжку більше 30 ваг. %.

Ця ознака сорбенту *B* — «сповільнення» регресії показника *W* зі зростанням відносної вологості має велику практичну цінність.

Зволоження проб сорбенту в межах «природна вологість» — максимальна гігроскопічна воло-

гість» майже не впливає на показник *W*, що значно спрощує оцінювання питомих показників сорбенту при ліквідації аварій у складних умовах.

Досить важливою є оцінка швидкості процесів поглинання, тому що цей показник варто враховувати при розробці технології ліквідації екологічних наслідків аварій з нафтопродуктами. Дана характеристика дає змогу визначити час максимального насичення, час раціонального використання сорбенту та ін. Кінетичні залежності протікання досліджених процесів у сорбенті *A* наведені на рис. 3.

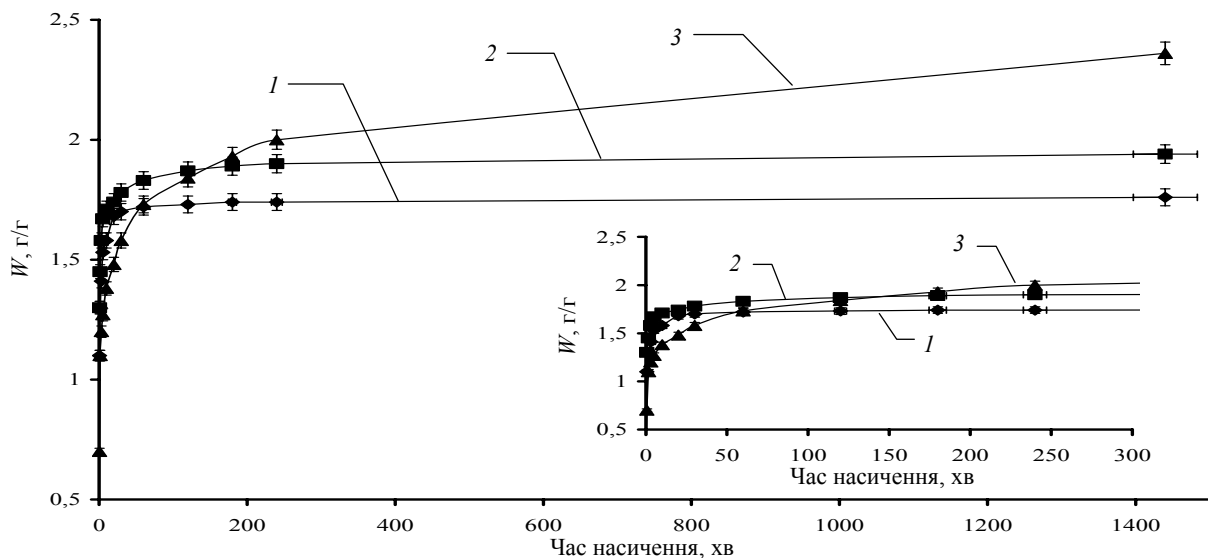


Рис. 3. Кінетика насичення сорбенту *A*:

1 — бензином марки А-95; 2 — дизельним паливом марки Л; 3 — моторна олива М-14-В<sub>2</sub>

Для сорбенту *A* процес кінетики насичення бензином і дизельним паливом умовно можна вважати закінченим після 250 хв насичення.

У процесах поглинання оливи спостерігається інша картина — показник насичення не досягає 70 % за 800 хв насичення. Це пояснюється високою в'язкістю моторної оливи порівняно з іншими нафтопродуктами, які розглядаються.

Характер кінетичної кривої насичення сорбенту *A* (рис. 3) подібний до сорбенту *B*, 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.

В основу технології отримання сорбенту покладено механічне та термічне зневоднення скопу та рослинної сировини з подальшою грануляцією та термічною активацією сухим жаром.

У ході роботи з відходом були вивчені основні технологічні показники: температура й час

сушіння, фіксації, активації, інтенсивність віджиму та перемішування. Отримані оптимальні показники технологічного процесу. Треба відзначити, що для деяких композитів сорбентів (очеретяна січка, тирса акації, листя каштана), з метою оптимізації їх робочих параметрів обрано одностадійну низькотемпературну карбонізацію.

Результатом проведених досліджень є висновки про можливість раціонально-економічного підходу до отримання новітніх композиційних сорбентів, що відрізняються універсальністю застосування і мають досить високі еколого-економічні показники.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Зеленько, Ю. В. Поглощительная способность материалов, используемых для ликвидации транспортных аварий с нефтепродуктами / Ю. В. Зеленько, В. Н. Плахотник // Экологические технологии и ресурсосбережение. — 2004. — № 2. — С. 35—37.
2. Плахотник В. Н. Экологические аспекты аварий на железных дорогах стран — членов ОСЖД / В. Н. Плахотник, В. И. Сираков, Ю. А. Чернявский [и др.] // Бюллетень ОСЖД. — 1997. — № 6. — С. 7—9.

3. *Бойченко С. В.* Моторные топлива и масла для современной техники: монография / С. В. Бойченко, С. В. Иванов, В. Г. Бурлака. — К. : НАУ. — 2005. — 216 с.

4. *Черняховский Э. Р.* Применение различных технологий при ликвидации последствий аварийных разливов нефти, нефтепродуктов и продуктов переработки нефтесодержащих отходов / Э. Р. Черняховский, А. Н. Шкидченко, О. А. Матова [и др.] // Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. — 2004. — № 6. — С. 27—31.

5. *Огняник М. С.* Проблеми забруднення геологічного середовища нафтопродуктами у зв'язку з охороною підземних вод в Україні / М. С. Огняник,

Н. К. Парамонова, І. М. Запольський // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. — 2003. — № 3. — С 12—17.

6. *Ho Sa V., Brodsky P.H.* Remediation of contaminated heterogeneous soils. U. S. US 5476992 A, 1995, 19 Dec. — 17 p.

7. *Strong—Gunderson J. M., Palumbo A.V.* // Pap. Int. In situ on-site Bioreclam. Symp., 3-rd. — Ohio: Battelle Press, 1995. — P. 33—40.

8. *Минаков В. В.* Новые технологии очистки от нефтяных загрязнений./ В. В. Минаков, С. М. Кривенко, Т. О. Никитина // Экология и промышленность России. — № 5. — 2002. — С. 7—9.

Стаття надійшла до редакції 04.07.2012.