

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

М.В. Куликова, А.Н. Романов

*Исследована возможность утилизации соломы, ранее использованной для очистки воды, загрязненной продуктами нефтепереработки. Показано, что одновременное добавление измельченной соломы злаковых культур и минеральных солей, образующих кристаллогидраты, значительно замедляет скорость возрастания температуры цементных материалов, с растительными и минеральными добавками при нагревании.*

*Ключевые слова: очистка природных вод, сорбенты, нефтепродукты, кристаллогидраты минеральных солей, солома, ИК-спектроскопия.*

### Введение

Известно, что продукты нефтепереработки, попадая в природные водоемы, приводят к ухудшению качества воды, обусловленному изменением химического состава и физических свойств.

Сорбция такого рода загрязнителей растительными сорбентами в настоящее время является дешевым, доступным и достаточно эффективным методом очистки природных вод.

В настоящее время известен широкий спектр растительных сорбционных материалов, состоящих из древесной щепы, опилок, листвы, коры, модифицированного торфа, шелухи и соломы злаковых культур [1-5]. Однако при использовании возобновляемого растительного сырья в качестве сорбента нефтепродуктов при очистке природных и сточных вод остро встает вопрос о методах его дальнейшей утилизации.

Солома злаковых культур, относящаяся к отходам растениеводства, является весьма ценным сырьем, которое может быть использовано в разных отраслях народного хозяйства, в частности, в качестве дешевого сорбента нефтепродуктов. В настоящее время утилизация отработанных сорбентов производится, в основном, путем создания на их основе топливных брикетов, захоронения сорбентов в почве [6], что приводит к вторичному загрязнению биосферы продуктами их химической деструкции.

В данной работе исследовали возможность использования измельченной соломы злаковых культур, пропитанной нефтепродуктами, в качестве наполнителя при изготовлении слоистых строительных материалов. Для

этого загрязненную солому закатывали с обеих сторон в гипсовое тесто, получая, таким образом, трехслойную структуру «гипс-наполнитель-гипс». Для повышения термостойкости создаваемых материалов в солому добавляли кристаллогидраты минеральных солей. В результате получали слоистый материал, способный при нагревании с одной стороны до 350°C удерживать на другой стороне температуру менее 100°C достаточно длительное время. Методом ИК-спектроскопии исследовали возможность выделения материалом загрязняющих веществ в атмосферу. Полученные материалы могут найти применение в строительстве, при отделке жилых помещений.

### Методика эксперимента

При изготовлении гипсовых материалов использовали в качестве наполнителя измельченную солому пшеницы, пропитанную машинным маслом марки Visco 5000, смесью отработанных машинных масел, с добавлением кристаллогидратов минеральных солей, претерпевающих фазовый переход второго рода в интервале температур от 30 до 200°C.

Для качественной оценки термостойкости материалов исследовали зависимость температуры удаленной от нагревателя поверхности образца от времени нагревания нижней границы образца. Нагреваемый образец приводили в соприкосновение с плоским электрическим нагревателем. Измеряли температуры на поверхности нагревателя и на удаленной от него поверхности материала. Погрешность измерения температуры не превышала  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Измерения температуры проводили термометром (рабочее тело - эта-

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

нол) и мультиметром марки DT-838.

ИК-спектры проб, взятых с верхней границы исследованных образцов регистрировали на спектрометре «Инфралюм ФТ-801» в диапазоне частот  $4000-400\text{ см}^{-1}$  с программным обеспечением z35. Для съемки спектров использовали спрессованные таблетки, содержащие 1 мг анализируемого образца в 150 мг бромида калия.

### Результаты эксперимента

На рисунке 1 приведены графики зависимости температуры  $t$  на удаленной от нагревателя поверхности гипсовых образцов, приведенных в соприкосновение с нагревателем, разогретым до  $350^\circ\text{C}$ , от времени нагревания  $\tau$ .

На графике 1 приведена зависимость  $t(\tau)$  для гипсового образца без наполнителей. На графике 2 приведены зависимости  $t(\tau)$  для гипсового материала, содержащего прослойку, состоящую из измельченной соломы, пропитанной смесью отработанных машинных масел и смешанной с кристаллогидратом соли  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ . На графике 3 приведена аналогичная зависимость  $t(\tau)$  для гипсового материала, содержащего прослойку, состоящую из измельченной соломы, пропитанной машинным маслом Visco 5000 и смешанной с кристаллогидратом соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ .

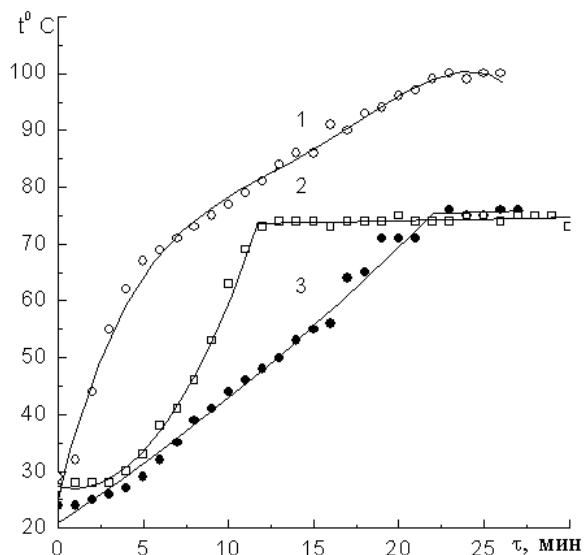


Рисунок 1 - Зависимости температуры  $t$  от времени нагревания  $t$  (мин) для плоскостойких гипсовых материалов

Из графика 1 видно, что температура на удаленной от нагревателя поверхности исследованного образца возрастает нелиней-

ным образом. Зависимость  $t(\tau)$  может быть аппроксимирована полиномом четвертой степени, имеющим вид:

$$t = (26 \pm 1,4) + (12,0 \pm 0,8)\tau - (1,1 \pm 0,1)\tau^2 + (0,05 \pm 0,001)\tau^3 - (8 \pm 1,4)10^{-4}\tau^4, \sigma = 1,82,$$

где  $\sigma$  – среднеквадратичная погрешность.

На графике 2 наблюдается температурное плато при  $t \approx 74^\circ\text{C}$ , связанное с реакцией распада кристаллогидрата на соль и кристаллизационную воду, протекающей ступенчато, с поглощением энергии за счет фазовых переходов второго рода и постепенным отщеплением молекул воды от кристаллической решетки соли. Данный процесс, описанный в [7,8], приводит к повышению термостойкости образца. Зависимость  $t(\tau)$  имеет вид:

$$t = \begin{cases} (27 \pm 1,1) - (0,7 \pm 0,4)t + (0,4 \pm 0,03)t^2, s=1,6, & t \leq 74^\circ\text{C}, \\ (73 \pm 0,6) + (0,06 \pm 0,03)t, s=0,63, & t \geq 74^\circ\text{C}, \end{cases}$$

Из графика 3 видно, что выход на зависимости  $t(\tau)$  на температурное плато при  $t \approx 75^\circ\text{C}$  достигается к 22 секунде нагревания. Это может быть связано с различием в фазовом составе воды в образце 3, по сравнению с образцом 2, обусловленным разным химическим составом использованных солей.

Зависимость  $t(\tau)$  аппроксимирована полиномом, имеющим вид:

$$t = \begin{cases} (21 \pm 1,1) + (2,0 \pm 0,2)t + (0,02 \pm 0,009)t^2, s=1,9, & t \leq 75^\circ\text{C}, \\ (73,1 \pm 4,8) + (0,1 \pm 0,1)t, s=0,6, & t \geq 75^\circ\text{C}. \end{cases}$$

Методом инфракрасной спектроскопии изучена возможность выделения материалами загрязняющих веществ в атмосферу.

На рисунке 2 приведены ИК-спектры для гипсового материала с прослойкой, состоящей из измельченной соломы пшеницы, перемешанной с машинным маслом Visco 5000, высушенную и перемешанную с 10-водным кристалло-гидратом мирабилита до нагревания (1) и после нагревания до  $350^\circ\text{C}$  (4), гипса без добавок (2), соломы пшеницы, пропитанной маслом (3).

Для образцов 1, 2, 4 наблюдаются схожие полосы поглощения, которые соответствуют следующим частотам:

- 1)  $1619\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания НОН);
- 2)  $3557$  и  $3610\text{ см}^{-1}$  (валентные колеба-

ния гидроксильной группы воды);

3)  $661, 600 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания связей S-O);

4)  $1008 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связей S-O).

Известно, что при нагревании в лигноцеллюлозной матрице растительного сырья происходят разрывы алкил-арильных связей, приводящие к образованию низкомолекулярных соединений ароматического ряда. Данные соединения являются сильнейшими загрязнителями окружающей среды. В результате проведенного спектрального анализа полосы поглощения при  $3030 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания),  $1600$  и  $1500 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания), характерные для связей СН в бензольном кольце, не были зарегистрированы. Из этого следует вывод, что выделения в атмосферу исследуемыми гипсовыми материалами соединений бензольного ряда не происходит.

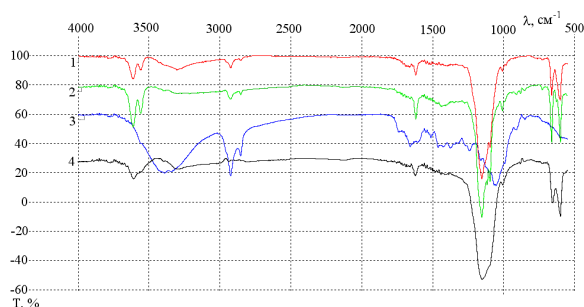


Рисунок 2 - ИК-спектры для гипсовых образцов с добавками (1,4), без добавок (2), для сорбента машинного масла (3)

### Заключение

Из результатов проведенных исследований видно, что гипсовый материал с добавкой соломы, пропитанной машинным маслом, является достаточно термостойким, при повышении температуры не выделяет в атмосферу ароматических веществ, представляющих угрозу для здоровья человека. Подобные материалы могут найти применение в техническом строительстве (утепление трубопроводов, цементирование полов в жилых помещениях и т.п.).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хохряков, А.А. Новые эффективные сорбенты (поглотители) на основе шелухи рис для сбора проливов и очистки вод/ А.А. Хохряков, А.А. Ежелев // Вода и экология. 2007. №3. С. 46-52.
2. Васильев, В.И. Фильтрующий материал для очистки промышленных сточных вод/ В.И. Васильев (RU), П. В. Казилов (RU) // Патент RU №2311220, 2006.
3. Швец, Д.И. Физико-химические аспекты поглощения нефти углеродными сорбентами с поверхности воды/ Д.И. Швец, Л.И. Хохлова// Химия и технология воды. 2002. Т. 24, № 1. С. 22-31.
4. Тугушев, Р.Э. Способ получения сорбента/ Р.Э. Тугушев, А.Р. Тугушева// Патент RU №2241536. 2002.
5. Тен, Х.М. Способ очистки воздуха от вредных веществ/ Х.М. Тен (RU), Б.А. Воронов, Д.К. Куренщиков // Патент RU №2407781. 2009.
6. Наместников, В.В. Состав для топливных брикетов на основе осадков городских сточных вод и способ их получения /В.В. Наместников, С.Э. Межеричкий, И.В. Кривенко, Е.В. Шаповалов, С.Н. Бодряшкин, Ф.Ш. Шарифисламов// Патент RU №2154666. 1999.
7. Зеленцова, М.В. Использование отходов растениеводства для изготовления цементных и гипсовых материалов /М.В. Зеленцова, А.Н. Романов// Ползуновский вестник. 2011. № 4-2. С. 177-179.
8. Романов, А.Н. Влияние фазовых переходов на теплофизические свойства дисперсных древесно-минеральных материалов /А.Н. Романов, Н.А. Романова// Ползуновский вестник. 2010. №1, С. 156-159.

**Куликова М.В.**, аспирант Лаборатории геоэкологии и мониторинга горных систем

**Романов А.Н.**, вед.н.с. Лаборатории экологии атмосферы

e-mail: [iwep@iwep.ru](mailto:iwep@iwep.ru)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук (ИВЭП СО РАН),  
656038, Барнаул, ул. Молодежная, 1,  
тел. (83852) 666462.