

УДК 628.34

Свойства волокнистых нефтесобирателей, полученных из отходов полистирола термообработкой водяным паром

Е. В. ВЕПРИКОВА¹, Е. А. ТЕРЕЩЕНКО¹, Н. В. ЧЕСНОКОВ^{1,2}, Б. Н. КУЗНЕЦОВ^{1,2}¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск 660036 (Россия)E-mail: veprikova2@mail.ru²Сибирский федеральный университет, проспект Свободный 79, Красноярск 660041 (Россия)

(Поступила 20.02.13; после доработки 20.05.13)

Аннотация

Изучены свойства волокнистых нефтесобирателей, полученных неизобарной термообработкой водяным паром различного полистирольного сырья. Показано, что данные сорбенты обладают высокой сорбционной емкостью по нефтепродуктам и могут применяться в качестве фильтрующего материала в процессе очистки воды от нефтепродуктов. Установлено, что по своим свойствам волокнистые сорбенты не уступают промышленным аналогам.

Ключевые слова: неизобарная термообработка, водяной пар, полистирол, нефтесобиратели, фильтрующий материал

ВВЕДЕНИЕ

Своевременная и эффективная очистка почвы и водных источников от нефти и нефтепродуктов представляет собой важную экологическую задачу, решение которой позволит уменьшить негативное техногенное влияние на окружающую среду. Для устранения нефтяных загрязнений успешно применяются различные нефтяные сорбенты, среди которых особое место по эффективности занимают синтетические волокнистые материалы [1]. В качестве сырья для их получения используют различные полимеры, в том числе и полистирол. Известно, что полистирольным волокном (ПВ) и его смесью с волокнами различной природы можно наполнять боны и сорбирующие маты. По нефтеемкости это волокно не уступает полипропиленовым и полиэтиленовым волокнистым материалам, традиционно применяемым в этих целях [2]. В качестве нефтяных сорбентов пригодно некон-

диционное ПВ, которое по свойствам не соответствует нормативным требованиям для применения как оптоволокна или наполнителя армированного пластика [3]. В результате нанесения фотокаталитических добавок на ПВ получен волокнистый материал, предназначенный для глубокой очистки воздуха и воды от различных примесей, в том числе органических [4]. Он перспективен и для очистки воды от растворенных нефтепродуктов.

Независимо от способа формования волокна (продавливание через отверстия фильер, электростатическое формование нитей и др.), требуется переводить полимер в термопластичное состояние, раствор или расплав [3, 5]. В ряде случаев для получения растворов полимеров необходимо в больших объемах использовать органические растворители [6]. Это определяет сложность и многостадийность технологий получения полимерных материалов, а зачастую и их большой экологический вред. Известно, что технологии получения

сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов должны характеризоваться высокой экологической чистотой, обеспечивать производство сорбентов различного типа в едином технологическом цикле, отличаться минимальным использованием дефицитного сырья и энергоресурсов и др. [1]. Следует отметить, что промышленное получение ПВ ориентировано на переработку качественного сырья определенного состава. Бытовые и промышленные отходы полистирольного пенопласта, как правило, неоднородны по составу и содержат инородные включения, что затрудняет их переработку по известным технологиям. В этой связи разработка экологически безопасных способов получения волокнистых сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов из полимерных отходов имеет большое практическое значение.

Цель данной работы – исследование сорбционных свойств волокнистых полистирольных сорбентов, полученных в процессе неизобарной термообработки отходов полистирола водяным паром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Волокнистые сорбенты из различных видов полистирольного сырья получены в соответствии со схемой (рис. 1).

Вспененный полистирол получали из бисера марки ПСВ-С (ОСТ 301-05-202-92 Е) по промышленной технологии. В качестве отходов полистирола использовали крошку отходов бытового пенопласта (термопрессованный вспененный полистирол с размером частиц 5–10 мм). Смесь вспененного полистирола и древесных отходов (окорка осины и береста коры березы) использовали для получения древесно-полистирольного волокнистого (ДПВ) сорбента. Содержание древесных отходов фракции 0,5–1,5 мм в ДПВ варьировали от 10 до 60 мас. %.

Полистирольное волокно получали методом неизобарной термообработки при следующих условиях: температура $(115 \pm 5)^\circ\text{C}$, давление смеси воздух – пар 3,0 МПа, время обработки 30 с. Древесно-полистирольные волокнистые (ДПВ) сорбенты получали при тем-



Рис. 1. Схема получения полистирольных волокнистых материалов различного назначения.

пературе (125 ± 5) °С, давлении пара 3.0 МПа в течение 60 с.

Для определения свойств ПВ и ДПВ-сорбенты высушивали до воздушно-сухого состояния при температуре (20 ± 2) °С. Нефтеемкость (НЕ), маслосодержание (МЕ), водопоглощение (ВП), плавучесть и степень отжима определяли по методикам, изложенным в ТУ 214-10942238-03-95. Нефтеемкость и маслосодержание определяли по сырой нефти Тюменского месторождения ($\rho = 0.85$ г/см³) и отработанному моторному маслу ($\rho = 0.89$ г/см³).

Исследование очистки воды от мелкодисперсных нефтепродуктов проводили с помощью модельной фильтровальной колонки (внутренний диаметр 10 мм), заполненной ПВ на высоту (500 ± 2) мм. Водно-масляную эмульсию готовили ультразвуковым диспергированием (диспергатор УЗДН-2Т, частота (400 ± 2) кГц) индустриального масла И-20А в воде. Водно-нефтяную эмульсию готовили аналогичным образом из сырой нефти Тюменского месторождения. Использовали эмульсии с концентрацией масла (нефти) 20 и 100 мг/л, которые самотеком проходили через слой фильтра сверху колонки. Фильтрат собирали в сборник и определяли остаточное содержание нефтепродуктов в очищенной воде согласно ОСТ 38.01378-85. Процесс фильтрования прекращали при достижении “проскока”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Материал, полученный из вспененного полистирола или отходов бытового пенопласта, представляет собой полидисперсное волокно с диаметром нитей 0.5–1.0 мм и длиной 5.0–30.0 мм. Толщина и длина нитей волокна практически не зависят от вида исходного сырья. ДПВ-сорбенты представляют собой комковатую массу, состоящую также из волокон разного диаметра (0.25–1.0 мм) и длины (2–30 мм). Часть нитей в массе ПВ и ДПВ-сорбентов сформирована в жгуты.

Установлено, что для получения ПВ оптимальны следующие условия: температура (115 ± 5) °С, давление смеси воздух – водяной пар 3.0 МПа, время обработки 30 с. Выход готового продукта составляет (97 ± 2) %. Проведение процесса при более низких темпера-

турах нецелесообразно, так как полученное волокно содержит большое количество не разрушившихся конгломератов (до 30 % при 90 °С). Аналогичные эффекты наблюдаются при сокращении времени обработки (менее 30 с) и давления (менее 3.0 МПа). Увеличение температуры выше 120 °С, продолжительности обработки более 30 с и давления выше 3.0 МПа приводит к снижению выхода волокнистого продукта за счет процессов химической деструкции исходного материала [8].

При получении ДПВ-сорбентов целесообразно повысить температуру процесса до (125 ± 5) °С, время обработки – до 60 с, чтобы обеспечить максимальное разволокнение древесных частиц. Выход готового продукта составляет 95–98 %. Эффект разволокнения древесных частиц обеспечивает достаточно высокую прочность сцепления полистирольных и древесных волокон, благодаря чему процесс можно проводить без применения химических связующих веществ [7].

Следует отметить, что способ неизобарной термообработки (или “взрывной автогидролиз”) традиционно используется для обработки древесного сырья [9]. Однако он впервые применен для получения полимерного волокна. В процессе получения волокна не требуется предварительно переводить полимер в термопластичное состояние, что существенно упрощает технологическую схему.

Характеристики полимерного волокна ПВ-и ДПВ-сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов приведены в табл. 1. Образцы ПВ-1 и ПВ-2 получены из вспененного полистирола и отходов бытового пенопласта соответственно. Видно, что свойства ПВ-сорбентов слабо зависят от вида исходного полимерного сырья. Введение в ПВ древесных наполнителей обеспечивает увеличение нефте- и маслосодержания ДПВ-сорбентов, хотя для самих древесных наполнителей, термообработанных водяным паром в условиях получения ДПВ, эти показатели в среднем в три раза меньше по сравнению с полученными волокнистыми композиционными сорбентами. Отметим, что без термообработки поглощение нефти (масла) окоркой осины и берестой коры березы составляет 0.5 (0.6) и 1.3 (2.5) г/г соответственно.

ДПВ-сорбенты имеют высокую поглощательную способность по нефти и моторному

ТАБЛИЦА 1

Свойства ПВ и ДПВ-сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов

Сорбенты	Древесный наполнитель	НЕ,* г/г	МЕ,* г/г	ВП, г/г	$C_{отж}$, %	Плавуемость (200 ч), %
ПВ-1	нет	6.7/6.0	6.9/6.8	12.7	90	100
ПВ-2	нет	6.8/6.0	6.7/6.5	12.6	90	100
ДПВ	20 % окорки осины	7.4/9.3	8.3/10.3	8.2	83	100
ДПВ	20 % березовой бересты	7.6/10.1	8.7/10.9	8.7	85	100
Окорка осины**		2.2/3.6	2.8/3.9	6.5	30	90
Береста березы**		1.9/2.5	3.2/3.9	5.0	35	100

* В числителе приведены значения при 20 °С, в знаменателе – при 0 °С.

** Условия неизобарной термообработки древесных наполнителей водяным паром аналогичны условиям получения ДПВ-сорбентов.

Примечание. НЕ – нефтеемкость, МЕ – маслоемкость, ВП – водопоглощение, $C_{отж}$ – степень отжима нефти.

маслу при 0 °С, в отличие от ПВ-сорбентов. Это обусловлено способностью окорки осины и бересты коры березы, входящих в состав ДПВ-сорбентов, лучше удерживать нефть с высокой вязкостью. Следует отметить, что по способности поглощать нефть и нефтепродукты при 0 °С ДПВ-сорбенты существенно превосходят известные промышленные волокнистые нефтяные сорбенты. Это качество особенно ценно в свете того, что емкость по нефтепродуктам многих известных волокнистых собирателей уменьшается на порядок при температуре ниже 4 °С [1]. Кроме того, ДПВ-сорбенты характеризуются меньшим по сравнению с ПВ водопоглощением, что повышает эффективность их применения при сборе нефти и нефтепродуктов с водных поверхностей.

Из данных рис. 2 следует, что увеличение нефтеемкости ДПВ-сорбентов и снижение их водопоглощения характерно для широкого интервала содержания древесных наполнителей и зависит от их природы.

Для ДПВ-сорбента с берестой березы существенный прирост нефтеемкости по сравнению с чистым ПВ наблюдается при повышении содержания бересты от 10 до 60 мас. %. Данные сорбенты обладают большей нефтеемкостью по сравнению с сорбентами, наполненными окоркой осины (см. рис. 2, кривые 1, 2).

При использовании в качестве наполнителя окорки осины ДПВ-сорбенты, превосходящие по нефтеемкости ПВ, должны содержать не более 40 мас. % древесного материала. Максимальное поглощение демонстрируют

ДПВ-сорбенты, содержащие 20 мас. % окорки осины и 30 мас. % бересты.

С ростом содержания древесного наполнителя водопоглощение ДПВ-сорбентов существенно уменьшается, по-видимому, вследствие уменьшения порозности сорбентов и меньшего водопоглощения окорки осины и бересты (6.5 и 5.0 г/г соответственно) [7]. Наибольшее снижение водопоглощения ДПВ-сорбентов достигается при использовании в качестве наполнителя окорки осины (рис. 2, кривая 3).

В экспериментах по сбору нефти и масла эффект разбухания исследованных ПВ и ДПВ-сорбентов не обнаружен, что снижает риск разрушения образовавшихся конгломератов в процессе механического сбора с очи-

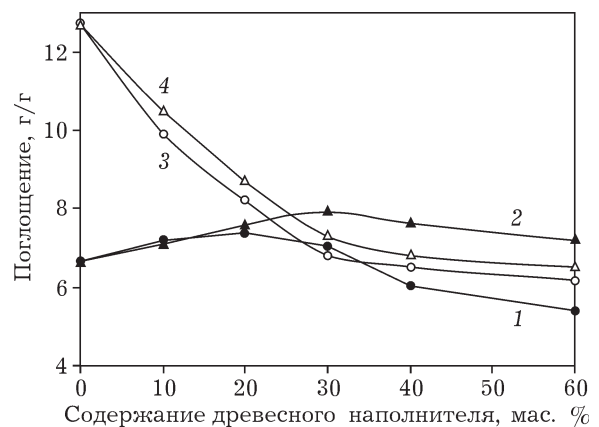


Рис. 2. Влияние содержания древесного наполнителя на нефтеемкость (1, 2) и водопоглощение (3, 4) ДПВ-сорбентов: 1, 3 – окорка осины; 2, 4 – береста коры березы.

щаемой поверхности. Регенерация собранных нефти и масла может производиться механическим отжимом. Степень нефтеотдачи из волокнистых конгломератов составляет не менее 90 % для ПВ-сорбентов и не менее 80 % для ДПВ-сорбентов (см. табл. 1). По этим показателям исследованные сорбенты не уступают промышленным аналогам [1]. Повторное впитывание нефтепродуктов не превышает 10 %, поэтому исследованные сорбенты целесообразно использовать однократно.

Утилизировать отработанные ПВ и ДПВ-сорбенты можно так же, как и синтетические материалы: либо использовать остатки в дорожном строительстве, либо сжигать их в высокотемпературных установках типа “Факел” и др. [1].

Установлено, что ПВ и ДПВ-сорбенты характеризуются 100 % плавучестью в течение длительного времени нахождения в воде после сбора нефти, а это создает резерв времени для удаления отработанных сорбентов с поверхности воды (см. табл. 1).

Предварительное уплотнение ПВ и ДПВ-сорбентов способствует повышению их нефтеемкости (табл. 2). Это позволяет существенно повысить эффективность сбора нефти и нефтепродуктов при использовании исследованных сорбентов для наполнения спецсредств – матов, бонов и др.

Как следует из данных табл. 2, ПВ-2 и ДПВ-сорбенты, уплотненные до 100 и 150 кг/м³, по нефтеемкости превосходят образцы сравнения. Видно, что уплотнять сорбенты выше 150 кг/м³ нецелесообразно, так как это приводит к уменьшению их нефтеемкости.

Помимо сбора разливов нефти и нефтепродуктов, ПВ можно использовать в качестве фильтрующего материала для очистки воды от мелкодисперсных нефтепродуктов.

В табл. 3 представлены результаты фильтрования модельных водно-масляных эмульсий различной концентрации через слой ПВ-2, полученного из отходов бытового пенопласта.

Видно, что применение ПВ в качестве фильтрующего материала позволяет существенно уменьшить содержание масла в очищенной воде при первичной фильтрации, причем лучший эффект достигается при фильтровании воды с более высоким содержанием примеси масла. Следует отметить, что по эффективности очистки эмульсии, содержащей 20 мг/л масла, исследованное волокно не уступает полимерным волокнам, описанным в литературе. Например, использование сипрона в качестве фильтрующей загрузки для очистки воды, содержащей 10–20 мг/л нефтепродуктов, позволяет уменьшить концентрацию примеси до 5–7 мг/л [10]. Как следует из представленных данных, скорость фильтрации и достигаемая остаточная концентрация масла в воде уменьшаются при увеличении плотности набивки фильтра. При этом плотность набивки 250 кг/м³ для ПВ является критической, так как приводит к резкому снижению скорости фильтрования. Плотность набивки 200 кг/м³ можно считать оптимальной, так как в этом случае при хорошей скорости фильтрования достигается самое низкое содержание примеси в воде. В процессе фильтрования не наблюдается уплотнения слоя волокна фильтруемым потоком. Следо-

ТАБЛИЦА 2

Влияние уплотнения ПВ и ДПВ-сорбентов на их нефтеемкость

Сорбенты	Нефтеемкость, г/г			Нефтеемкость в свободной укладке, г/г
	при уплотнении, кг/м ³			
	100	150	200	
ПВ-2	9.8	10.9	10.1	6.7
ДПВ (20 % окорка осины)	9.5	10.5	9.7	7.4
ДПВ (20 % береста березы)	9.7	10.8	9.9	7.6
“Экосорб”	8.3	10.0	12.5	6.9
IRVELEN	8.0	9.9	11.6	7.2

Примечание. Образец ПВ-2 получен из отходов бытового пенопласта; “Экосорб”, IRVELEN – образцы сравнения.

ТАБЛИЦА 3

Очистка воды от примеси индустриального масла фильтрованием через полистирольное волокно

Плотность набивки фильтра, кг/м ³	Скорость фильтрования, м/ч	Содержание масла в очищенной воде при исходном содержании масла, мг/л	
		20	100
50	3.1	6.8/11.5	23.4/35.6
100	2.8	5.5/10.6	15.6/22.3
150	2.4	4.8/9.8	10.3/20.4
200	2.0	3.7/8.8	10.1/20.4
250	0.7	3.8/9.2	10.1/21.1
300	0.3	3.7/9.1	10.1/21.3

Примечание. Здесь и в табл. 4: в числителе приведены данные при однократном использовании волокна, в знаменателе – при повторном использовании.

вательно, не увеличивается и гидродинамическое сопротивление в слое фильтрующего материала, которое может приводить к снижению эффективности его работы.

Также нами изучена эффективность применения ПВ-2 для фильтрования водно-нефтяных эмульсий в сравнении с промышленными материалами “Экосорб” и IRVELEN. Плотность набивки фильтра для всех материалов составляла 200 кг/м³ (табл. 4).

Видно, что применение ПВ-2 в качестве фильтрующего материала позволяет существенно снизить содержание нефти в очищенной воде при первичной фильтрации. Причем, как и в случае фильтрации водно-масляной эмульсии, лучший эффект достигается при очистке воды с содержанием нефти 100 мг/л. По эффективности очистки воды от нефти при первичной фильтрации ПВ не уступает промышленным аналогам.

Установлено, что после завершения процесса фильтрования за счет силы тяжести в течение 4 ч из ПВ стекает до 65 и 60 % задержанных масла и нефти соответственно.

ТАБЛИЦА 4

Очистка воды от примеси нефти фильтрованием через ПВ и промышленные волокнистые материалы

Фильтрующий материал	Содержание нефти в очищенной воде при исходном содержании нефти, мг/л	
	20	100
ПВ-2	3.2/9.1	9.7/20.7
“Экосорб”	4.0/5.5	9.9/12.1
IRVELEN	3.5/5.3	9.5/10.7

Примечание. Обозн см. табл. 3.

Последующее использование этих фильтрующих материалов (с остаточным содержанием масла и нефти) приводит к увеличению содержания примесей в очищенной воде (см. табл. 3 и 4). Следует отметить, что повторное применение промышленных образцов в процессе очистки воды от нефти обеспечивает более низкое содержание загрязнителя в воде (см. табл. 4). Это обусловлено тем, что за 4 ч из этих материалов стекает до 85 % задержанной нефти, что увеличивает эффективность повторной фильтрации. Таким образом, ПВ целесообразно использовать в качестве одноразового фильтрующего материала.

Применение ДПВ-сорбентов в качестве фильтрующей загрузки не представляет практического интереса, поскольку водорастворимые вещества из древесных наполнителей переходят в очищаемую воду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что путем неизобарной термообработки водяным паром можно получать волокнистые сорбенты из различного полистирольного сырья с хорошими показателями сорбционной емкости по нефтепродуктам. Получаемые ПВ и ДПВ-сорбенты по своим свойствам не уступают промышленным аналогам. Полистирольное волокно может также применяться в качестве фильтрующего материала для очистки воды от диспергированных нефтепродуктов.

Разработанный способ получения волокнистых сорбентов является одностадийным, ха-

рактируется малой продолжительностью (30–60 с) и не требует предварительного перевода полимера в термопластичное состояние. Отсутствие химических реагентов обеспечивает его экологическую безопасность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Каменщиков Ф. А., Богомольный Е. И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта. Москва–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2006. 528 с.
- 2 Pat. No. 4070287(A) US, 1978.
- 3 Перепелкин К. Е. Прошлое, настоящее и будущее химических волокон. М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2004. 208 с.
- 4 Pat. No. 17983117A1 EP, 2007.
- 5 Пат. 2179600 РФ, 2002.
- 6 Пат. 2349369 РФ, 2009.
- 7 Веприкова Е. В., Терещенко Е. А., Чесноков Н. В., Кузнецов Б. Н. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2011. № 1. С. 27–37.
- 8 Пат. 2428530 РФ, 2011.
- 9 Гравитис Я. А. // Химия древесины. 1987. № 5. С. 3–21.
- 10 Тарнопольская М. Г. // Вода и экология. 2005. № 3. С. 74–79.