

Охрана окружающей среды

УДК 661.183:661.666.2

Очистка поверхности водоемов и грунта при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов сорбентом на основе терморасширенного графита

**Дмитриев В.М., Кожан А.П., Рябчук В.С.,
Бондаренко О.Б., Хохуля И.М.**

Институт газа НАН Украины, Киев

Исследованы процессы предварительной обработки и подготовки сорбента на основе терморасширенного графита для ликвидации последствий аварийных разливов нефти, нефтепродуктов и других гидрофобных органических жидкостей на поверхности водоемов и грунта. Показано, что комплексная задача ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов может быть успешно решена в результате разработки технологии и соответствующего аппаратного оформления для ликвидации аварийных разливов на поверхности водоемов, прибрежной полосе и грунте с помощью сорбента на основе терморасширенного графита.

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, аварийные разливы, сорбенты, терморасширенный графит.

Досліджено процеси попередньої обробки та підготовки сорбенту на основі терморозширеного графіту для ліквідації наслідків аварійних розливів нафти, нафтопродуктів та інших гідрофобних органічних рідин на поверхні водоймищ та ґрунтів. Показано, що комплексна задача ліквідації аварійних розливів нафти та нафтопродуктів може бути успішно вирішена у результаті розробки технології та відповідного апаратного забезпечення для ліквідації аварійних розливів на поверхні водоймищ, берегових ліній та ґрунту за допомогою сорбенту на основі терморозширеного графіту.

Ключові слова: нафта, нафтопродукти, аварійні розливи, сорбенти, терморозширений графіт.

Для ликвидации пятен и загрязнений на поверхности водоемов и грунте вследствие аварийных разливов нефти, нефтепродуктов и других органических жидкостей используют, как правило, пористые вещества естественного и искусственного происхождения: торф, опилки, измельченные ветки, перлит, вспененный полистирол, различного рода волокнистые материалы. Сорбенты наносят на загрязненный участок поверхности воды или грунта после того, как основная часть разлитого продукта соб-

рана другими, чаще всего механическими способами. В последнее время было предложено также использовать для этой цели специальные бактерии, разлагающие органические вещества в нейтральную субстанцию.

Большинство этих сорбентов характеризуется низкой сорбционной емкостью относительно нефти и нефтепродуктов, при этом они не подвергаются механической десорбции и регенерации, поэтому их утилизацию осуществляют преимущественно сжиганием вместе с погло-

ценным нефтепродуктом. Это приводит к потерям сорбента и поглощенного им нефтепродукта. Кроме того, большинство этих сорбентов не полностью поглощает остатки углеводородов, и на воде это приводит к образованию остаточной радужной пленки. Бактериальный способ очистки характеризуется высокой себестоимостью, и эффективность этого метода в сильной степени зависит от внешних факторов, в частности, температуры воздуха и воды.

Институтом газа предложено использовать для этой цели сорбенты на основе терморасширенного графита, технология получения которого была разработана в 1980-х гг. [1]. Она заключается в резком нагреве до 900–1000 °С (термоудар) окисленного сырья — природного графита отечественного, китайского или индийского происхождения. Получаемый терморасширенный графит имеет плотность 4,0–5,0 г/л. Благодаря высокоразвитой удельной поверхности чешуек терморасширенного графита (50–100 м²/г) и сродству графита к органическим жидкостям он является эффективным поглотителем нефти, нефтепродуктов, спиртов, фенолов и других гидрофобных жидкостей. Кроме того, он инертен, не горюч (стойкость к окислению до 500 °С) в окислительной среде, обладает 100 %-й плавучестью на поверхности воды и в зависимости от назначения может подвергаться предварительной обработке для придания ему оптимальных механических свойств. Сорбционная емкость терморасширенного графита в зависимости от плотности адсорбированной жидкости составляет от 50,0 (в случае бензина) до 60,0 (при сборе нефти) граммов жидкости на грамм сорбента, что на порядок превышает таковую упомянутых выше традиционных сорбентов.

Проведенными в Институте газа в 1988–2008 гг. теплофизическими и технологическими исследованиями в лабораторном и стендовом масштабах [2–6] показано, что комплексная задача ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов с использованием сорбента на основе терморасширенного графита может быть успешно решена за счет разработки технологии и соответствующего аппаратного оформления для ликвидации аварийных разливов нефти, нефтепродуктов и других органических жидкостей на поверхности водоемов, прибрежной полосе и грунте с помощью сорбента на основе терморасширенного графита. Такая технология включает следующие задачи: получение сорбента — терморасширенного графита (при необходимости на месте аварийного разлива); предварительная обработка (подготовка) сорбента; нанесение сорбента на загрязненную поверхность; сбор насыщенного сорбента; отделение и утилизация поглощенной жидкости; регенерация от-

работанного сорбента и его повторное использование. Все вышеперечисленные технологические задачи успешно испытаны в лабораторных и полупромышленных условиях [1–8].

Сорбент на основе терморасширенного графита имеет низкую насыпную плотность и большую парусность, поэтому его нанесение на загрязненную поверхность сопряжено с определенными техническими трудностями, так как при этом имеет место его унос (потери) и, как следствие, загрязнение окружающей территории. Кроме того, его транспортировка в необработанном виде сопряжена со значительными удельными затратами. В Институте газа были опробованы различные способы предварительной обработки и последующего нанесения сорбента на загрязненную поверхность. С учетом специфики аварийного разлива, свойств адсорбируемой жидкости, характера очищаемой поверхности и погодных условий могут быть рекомендованы следующие способы его предварительной обработки и последующего нанесения: гранулирование с использованием связующих и последующее нанесение гранул механическими способами [9, 10]; прессование в сорбционные элементы с использованием связующих и без таковых, а также с использованием армирующих прослоек и без таковых с последующим нанесением механическими способами [11–13]; подготовка водно-графитовой суспензии с последующим ее нанесением посредством центробежного насоса [14]; подготовка водно-графитовой пеносуспензии с последующим нанесением посредством воздушно-пенного ствола струйного типа [15].

Гранулирование терморасширенного графита. В процессе отработки технологии гранулирования терморасширенного графита в качестве связующих использовались органические гелеобразующие вещества: поливинил-ацетат (ПВА), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и желатин. Характеристики исходного терморасширенного графита, подвергаемого предварительной обработке, в данном случае гранулированию, приведены ниже:

Тип сырья	– окисленный природный графит по ТУ 002282056-14-99
Внешний вид	– матово-черный порошок
Насыпная плотность, кг/м ³	– 4,0–6,0
Содержание золы, % (мас.)	– 1,0
Влажность, % (мас.), не более	– 1,5
pH	– 5
Номинальная сорбционная емкость по дизельному топливу (ДТ), г ДТ/г сорбента	– 48,0–65,0

Таблица 1. Характеристики гранулированного сорбента, полученного методом экструзии с использованием связующих

Показатель	КМЦ		Желатин		ПВА	
	опыт 1	опыт 2	опыт 3	опыт 4	опыт 5	опыт 6
Насыпная плотность исходного ТРГ, г/л	6	6	6	6	6	6
Номинальная сорбционная емкость исходного ТРГ, г/г	52	52	52	52	52	52
Концентрация связующего в водном растворе, % (мас.)	2,5	2	2,5	2	2,5	2
Сухой остаток связующего в гранулированном сорбенте, % (мас.)	16	16	16	16	16	16
Температура прокаливания гранул, °С	200	200	200	200	200	200
Длительность прокаливания гранул, мин	120	120	120	120	120	120
Насыпная плотность гранул, г/л	30	30	38	36	32	31
Механическая прочность гранул на сжатие, кг/см ²	0,14	0,13	0,12	0,10	0,15	0,13
Показатель механической прочности – потеря массы на выбросите (30 мин), %	21	25,3	13,3	15,5	12,5	14,3
Фактическая сорбционная емкость гранул, г/г	18,8	21,2	16,8	18,2	19,9	23,9

Здесь и далее в качестве контрольного нефтепродукта использовалось товарное дизельное топливо плотностью 878,7 кг/м³ и вязкостью 7,8 Пз, а также отработанное моторное масло.

Механическая прочность гранул из терморасширенного графита определялась согласно предписаниям Госстандарта 9758-86. При этом стойкость гранул к истиранию определялась по потере массы (в %) при выдержке гранул в течение 30 мин на выбросите.

Сорбционная емкость терморасширенного графита (ТРГ) после его предварительной переработки определялась по методике, описанной в работе [16]. В качестве связующих в процессе гранулирования ТРГ использовались водные растворы КМЦ, ПВА и желатина. Количество раствора связующего, добавляемого к сухому ТРГ, оценивалось по сухому остатку (в % (мас.)) в прокаленных гранулах. Формирование гранул производилось двумя методами: экструзией (диаметр экструзивных отверстий 8 мм) и комкованием в лопастной мешалке. Прокаливание влажных гранул проводилось в муфельной печи.

В ходе экспериментов было проведено свыше 200 опытов, при которых определялись зависимость механической прочности гранул и фактической сорбционной емкости гранулированного сорбента от концентрации водного раствора связующих, сухого остатка связующего в гранулах, технологии формирования гранул и параметров их прокаливания.

При формировании гранул методом экструзии они представляют собой отдельные короткие «колбаски» длиной 8–27 мм и диаметром 8–8,2 мм, а при формировании гранул методом комкования в лопастной мешалке получены гранулы неправильной формы с размерами в поперечнике 6,0–15,0 мм.

Гранулы ТРГ, полученные методом комкования в лопастной мешалке, имеют значительно

меньшую механическую прочность по сравнению с гранулами, полученными экструзией, поэтому в дальнейшем эксперименты проводились только с использованием последнего метода. Результаты наиболее представительных опытов приведены в табл.1.

Экспериментально установлено, что по мере снижения значения сухого остатка связующего в гранулированном сорбенте сужается диапазон значений концентрации водного раствора связующего, при которых удается сформировать гранулы методом экструзии. Например, при сухом остатке связующего (КМЦ) 20 % (мас.) гранулы были получены при концентрации его водного раствора 2,0–5,0 % (мас.), при сухом остатке 14 % (мас.) этот диапазон сузился до 2,0–3,0 % (мас.), а при сухом остатке 10 % (мас.) гранулы удалось сформировать только при концентрации водного раствора связующего 2,5 % (мас.). Аналогичная тенденция наблюдается при формировании гранул экструзией с использованием остальных связующих.

Из приведенных в табл.1 данных следует, что максимальное значение механической прочности гранул (0,15 кг/см²) и сорбционной емкости сорбента (23,9 г/г) получено при использовании в качестве связующего 2,0–2,5 %-го водного раствора ПВА при сухом остатке связующего в прокаленном сорбенте 16 % (мас.). Существенное снижение сорбционной емкости гранул по сравнению с таковой исходного ТРГ объясняется разрушением слоистой структуры последнего и частичным заполнением вакантных мест связующим. Но и в этом случае полученная сорбционная емкость находится на уровне наиболее эффективных известных нефтепоглощающих сорбентов, например, «Праймсорб» (США).

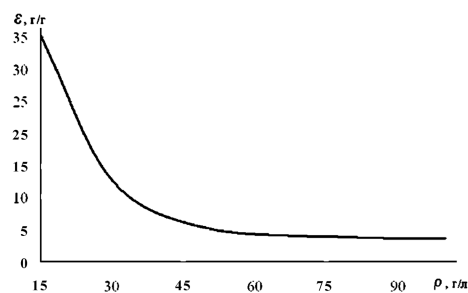
Прессование терморасширенного графита в сорбционные элементы. Эффективным способом объемного сжатия сорбен-

та на основе терморасширенного графита и улучшения его характеристик применительно к хранению, транспортировке, манипулированию и нанесению на загрязненную поверхность является его прессование в сорбционные элементы различных форм и размеров. В зависимости от конкретных условий хранения, транспортировки и применения это могут быть прессованные маты, листы, брикеты прямоугольной или круглой формы и др. При этом для повышения механической прочности сорбционных элементов и, как следствие, снижения потерь при их транспортировке и нанесении они могут быть армированы послойно или на наружных поверхностях различного рода армирующими элементами, в частности, сеткой из натуральных или синтетических материалов. В ходе экспериментов опробовано два метода прессования: без связующего и с использованием в качестве связующего КМЦ.

В данной серии опытов ТРГ прессовали в диски диаметром 80 мм и толщиной 20 мм. Было испытано три типа прессованных дисков: без армирующей сетки, с капроновой или полиэтиленовой сеткой, нанесенной с двух сторон, и с трехслойным армированием, то есть с дополнительным внутренним слоем.

В ходе экспериментов определялось влияние степени прессования (плотности прессованного элемента) на механическую прочность сорбционного элемента, сорбционную емкость и скорость поглощения нефтепродукта. Механическая прочность сорбционных элементов оценивалась двумя способами: непосредственным определением усилия разрушения при сжатии в поперечном направлении и степенью потери массы элемента на вибросите. Результаты показательных опытов представлены в табл.2.

Как и предполагалось, при повышении степени прессования ТРГ, то есть увеличении плотности прессованного элемента, имеет ме-



Зависимость сорбционной емкости прессованных элементов из ТРГ от плотности (степени прессования).

сто значительное повышение его механической прочности и снижение сорбционной емкости (рисунок). Оптимальным для прессованных элементов без добавления связующего можно считать опыт 2, в котором сочетаются достаточно высокая механическая прочность и приемлемая сорбционная емкость по нефтепродукту (соответственно 12,5 кг/см² и 12,8 г/г). В отношении сорбционных элементов с использованием в качестве связующего КМЦ показательным можно считать опыт 3. Из табл.2 следует, что степень прессования ТРГ в значительной степени влияет на скорость поглощения нефтепродукта, однако даже максимальное ее значение вполне приемлемо для решения практических задач по очистке загрязненных нефтепродуктами поверхностей.

Аналогичная серия опытов была проведена на армированных прессованных элементах, в результате которых было установлено: армирующая сетка и способ ее нанесения не оказывают влияния на сорбционную емкость элемента и скорость поглощения; при использовании армирующей сетки прочность прессованного элемента на сжатие увеличивается на 1,5–3,5 %; степень механических потерь массы прессованного элемента на вибросите уменьшается в среднем на 40 % при двухслойном армировании и на 60% при трехслойном армировании.

Таблица 2. Результаты испытаний неармированных прессованных элементов

Показатель	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5	Опыт 6
Концентрация связующего в водном растворе, % (мас.)	–/2,0	–/2,0	–/2,5	–/2,5	–/3,0	–/3,0
Сухой остаток связующего в прессованном ТРГ, % (мас.)	–/20,0	–/12,0	–/20,0	–/12,0	–/20,0	–/12,0
Температура прокаливания, °С	–/300	–/300	–/300	–/300	–/300	–/300
Длительность прокаливания, мин	–/120	–/120	–/120	–/120	–/120	–/120
Плотность прессованного элемента, г/л	15/30	30/30	50/30	60/30	80/30	100/30
Механическая прочность прессованного элемента (на сжатие), кг/см ²	6,2/26,5	12,5/22,0	31,2/28,0	50,0/25,0	62,5/31,5	75,0/30,8
Степень потери массы на вибросите (30 мин), % (мас.)	80,0/4,0	14,0/5,0	9,0/3,5	1,6/3,5	0,0/3,0	0,0/3,0
Время поглощения нефтепродукта (до полного насыщения), мин	0,08/2,5	0,33/2,6	5,5/3,0	18,7/2,5	60,5/3,0	120/3,0
Сорбционная емкость, г/г	35,4/12,5	12,8/11,5	8,4/11,5	5,3/10,8	3,8/11,0	3,4/9,8

Примечание. Числитель – без, знаменатель – с использованием в качестве связующего КМЦ.

Поскольку технология очистки с использованием прессованных сорбционных элементов рассчитана исключительно на очистку водной поверхности, определенный интерес представляют зависимость сорбционной емкости и скорости поглощения нефтепродукта от температуры воды. Для их оценки были проведены опыты при значениях температуры воды 0, 5 и 20 °С на армированных прессованных сорбционных элементах, полученных с использованием связующего КМЦ (табл.3).

Из табл.3 видно, что в исследованном диапазоне температур, который соответствует пределам колебаний температуры воды в естественных водоемах, не выявлено четкой зависимости фактической сорбционной емкости прессованных элементов и скорости поглощения нефтепродуктов от температуры воды: полученные значения этих параметров незначительно отличаются от таковых при температуре воды 14–16 °С, при которой проводились базовые опыты.

Подготовка водной суспензии терморасширенного графита. Для очистки загрязненной нефтью и нефтепродуктами поверхности открытых и закрытых водоемов, в том числе искусственных, наиболее рациональным представляется метод нанесения сорбента из терморасширенного графита в виде водной суспензии [14]. Этот метод характеризуется следующими преимуществами: исключение распыления, уноса и потерь сорбента при нанесении на водную поверхность; отсутствие необходимости предыдущей обработки сухого сорбента-порошка; отсутствие необходимости использования дополнительных и вспомогательных материалов типа связующих, ПАВ, армирующих элементов и др.; возможность забора воды для подготовки суспензии непосредственно из загрязненного водохранилища и возможность подготовки суспензии непосредственно на месте аварийного разлива; возможность доставки к месту разлива по трубам или посредством гидромонитора; относительная простота технологии подготовки и нанесения суспензии, а также сбора насыщенного сорбента.

Исследования по отработке технологии очистки поверхности воды от гидрофобного загрязнителя (на примере дизельного топлива) проводились на стендовом водохранилище размерами 2,5 × 1,5 × 0,25 м. Определялись влияние массового соотношения сорбент : вода на скорость поглощения нефтепродукта, фактическую сорбционную емкость и характеристики работы технологического оборудования для подготовки суспензии и нанесения ее на поверхность. Вследствие того, что плотность терморасширенного графита пренебрежимо мала по

Таблица 3. Результаты очистки водной поверхности при разных температурах воды

Показатель	0 °С	5 °С	20 °С
Сорбционная емкость, г/г	11,4/8,0	12,0/8,0	12,9/8,6
Время поглощения, мин	0,1/0,34	0,1/0,35	0,08/0,33

Примечание. Числитель – при плотности 30, знаменатель – 50 г/л.

сравнению с плотностью воды, конечная плотность суспензии не определялась, и в качестве исходной характеристики суспензии использовалось объемное соотношение сорбент : вода. В качестве агрегата для подготовки и нанесения суспензии использовалась переоборудованная под данные технологические нужды бытовая стиральная машина с дисковым рифленным активатором и центробежным насосом.

Из приведенных в табл.4 экспериментальных данных следует, что во всем исследованном диапазоне значений объемного соотношения сорбент : вода в суспензии фактическая сорбционная емкость ТРГ по дизельному топливу практически одинакова и на 15–22 % ниже номинальной таковой исходного сухого сорбента, что можно объяснить частичной чисто механической закупоркой пор сорбента водой, то есть, когда вследствие специфических физических свойств определенных пор силы, обусловленные поверхностным натяжением воды, превышают силы диффузии, обусловленные химическим средством графита к поглощаемому нефтепродукту.

При искусственном перемешивании поверхности воды фактическая сорбционная емкость сорбента, нанесенного в виде водно-графитовой суспензии, повышалась на 15–30 %, а время полного насыщения сорбента снижалось на 20–30 %. Таким образом, естественная турбулизация поверхности воды, вызванная ветром, волнами, течением и другими естественными факторами, содействует повышению эффективности очистки загрязненной водной поверхности.

Таблица 4. Результаты очищения водной поверхности водной суспензией ТРГ

Масса образца ТРГ, г	Объемное соотношение ТРГ : вода	Масса образца ДТ, г	Время выдержки ТРГ на поверхности, мин*	Фактическая сорбционная емкость сорбента, г/г
25,2	1 : 2,3	1073	8,0	42,6
23,2	1 : 4,3	1040	8,0	44,8
22,6	1 : 8,8	935	10,5	41,4
23,2	1 : 17,2	1010	11,0	43,5
22,4	1 : 26,7	1050	11,0	46,9
25,2	1 : 39,6	1115	24,0	44,3

* До полного насыщения нанесенного сорбента.

При непрерывной работе активатора смесителя имела место стойкая водно-графитовая суспензия по всему объему и высоте бака смесителя, однако при остановке активатора суспензия на протяжении 0,5–1,0 мин расслаивалась, и при нижнем расположении заборного патрубка центробежного насоса засасывалась практически чистая вода. Таким образом, непрерывное перемешивание суспензии является необходимым условием работы системы в целом.

При наименьшем объемном соотношении (% (об.)) сорбент : вода = 1 : 2,3 имели место перебои в работе центробежного насоса системы подачи, обусловленные высокой степенью густоты суспензии. В других исследованных диапазонах объемного соотношения сорбент : вода отмечалась устойчивая работа насоса, что обеспечивало непрерывную подачу водно-графитовой суспензии на загрязненную водную поверхность стенового водохранилища.

Технология подготовки водной суспензии терморасширенного графита с добавлением ПАВ. Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов на поверхности закрытых и открытых водохранилищ почти всегда сопровождаются их выбросом на прибрежную полосу или грунт, что является серьезной экологической угрозой для данной территории. В случаях, когда прибрежная полоса представляет собой чистый песок, смесь песка с глинистым грунтом, мелкий ракушечник или его смесь с песком, с достаточной эффективностью может быть использован метод очистки грунта, который включает сбор загрязненного грунта, добавление сорбента на основе ТРГ и воды, перемешивание состава до образования пульпы и последующее отстаивание [14]. Однако данный способ не может быть использован при очистке прибрежной полосы, которая состоит из гальки, камня или песчаной поверхности, содержащей в большом количестве различного рода минеральные образования среднего и большого размера.

Авторами был усовершенствован описанный выше способ очищения за счет использования водно-графитовой суспензии [15]. Сущность этого усовершенствования заключается в том, что перед получением водной суспензии в воду добавляют ПАВ в определенных концентрациях, а при нанесении полученной суспензии в нее с помощью инъекции подают воздух, что приводит к образованию пены, которая потом наносится на загрязненную поверхность. Пена обволакивает большие и средние по размеру компоненты прибрежной полосы, проникает в щели и зазоры, а потом на протяжении полураспада пены протекает собственно процесс

сорбции загрязнителя. Затем насыщенный нефтью или нефтепродуктом сорбент смывается из прибрежной полосы в водоем или в подготовленный котлован и собирается с поверхности воды известными способами [17–19].

Более детально предлагаемая технология очистки заключается в следующем. К нефтесорбенту, терморасширенному графиту, добавляют при непрерывном перемешивании раствор ПАВ концентрацией 0,3–3,5 % (мас.) в объемном соотношении сорбент : водный раствор ПАВ = 1 : (0,5–5,7). В полученную суспензию плотностью 900–970 кг/м³ инжeksiруют воздух до образования пеносуспензии, которую наносят на загрязненный участок. После разрушения пены (обычно на протяжении 1,5–5,0 мин) насыщенный сорбент смывают струей воды. В качестве пенообразующего вещества могут быть использованы любые товарные ПАВ, которые обеспечивают довольно высокую стабильность пены ($\tau_{1/2} = 30\text{--}50$ с), например, сульфонал, сульфонал ЧП-1, смачиватель СВ-102 и др.

Подготовка суспензии производится в переоборудованной под данные технологические потребности бытовой стиральной машине с дисковым рифленным активатором и центробежным насосом, а инжeksiрование воздуха в водно-графитовую суспензию и последующее нанесение пено-суспензии может осуществляться известными методами, например, с помощью воздушно-пенного ствола струйного типа [20].

При отработке данной технологии очистки прибрежной полосы и грунта в качестве ПАВ использовался сульфонал. Анализ полученных данных показал, что основным показателем, который обуславливает степень очистки поверхности грунта, является стабильность полученной пено-суспензии. Так, при максимальном значении стабильности пены 60 с, что соответствует концентрации ПАВ в водном растворе 0,3 % (мас.), степень очистки составила 98 % при фактической сорбционной емкости сорбента по дизельному топливу 47,6 кг/кг. В исследованном диапазоне изменения объемного соотношения сорбент : водный раствор ПАВ не выявлено заметного влияния этого показателя на степень очистки. Таким образом, для данной технологии с использованием в качестве ПАВ сульфонала могут быть рекомендованы следующие технологические параметры: концентрация ПАВ (сульфонал) в водном растворе — 0,3 % (мас.); объемное соотношение сорбент : водный раствор ПАВ = 1 : (0,4–4,7); время выдержки на поверхности грунта — 1,5–5 мин.

Данная технология была опробована в лабораторных условиях для очистки биологиче-

ского объекта — крыла птицы (морской чайки), загрязненной отработанным моторным маслом. Графитовая пена-суспензия была подготовлена с использованием 0,3 %-го водного раствора сульфоната при объемном соотношении графит : водный раствор ПАВ = 1 : 0,5. Загрязненное крыло выдерживалось в пена-суспензии при небольшом перемешивании на протяжении 10 мин. После указанной обработки крыла на перьях не было выявлено заметных следов нефтепродукта, но они приобрели слегка желтоватый цвет. Визуальная смачиваемость очищенного и контрольного (незагрязненного) участков крыла была одинаковой. Численная степень очистки не определялась из-за отсутствия соответствующей методики.

Нанесение, сбор насыщенного сорбента, его последующая переработка и утилизация. Способ нанесения нефтепоглощающего сорбента на основе ТРГ обусловлен технологией его предыдущей подготовки и, следовательно, формой и физическими характеристиками конечного продукта этой технологии.

Относительно гранулированного сорбента и прессованных элементов, полученных с использованием связующих и без таковых, могут быть использованы все традиционные и известные способы нанесения, подачи и транспортировки грубозернистых материалов: высыпание из тары, нанесение с помощью ручных инструментов (лопаты, скрепки, ковши и др.), подача на загрязненную поверхность с помощью скребкового конвейера, пневмотранспортом, нанесение прессованных армированных сеткой и неармированных сорбционных элементов вручную и т.д. В случае загрязнения водной поверхности выбор оптимального способа нанесения должен вестись с учетом следующих факторов: тип водохранилища; удаленность загрязненной зоны от берега; погодные условия в месте аварийного разлива (ветер, волна, температура воздуха и воды, наличие осадков и др.); тип используемого транспортного или плавсредства для доставки нефтепоглощающего сорбента к месту аварийного разлива; тип тары, в которой подготовленный нефтесорбент доставлен к месту аварийного разлива; наличие подручных средств и рабочей силы.

Основной задачей этой операции является нанесение оптимального (согласно фактической сорбционной емкости сорбента и объему аварийного разлива) количества сорбента, равномерное его распределение по площади загрязненного пятна и исключение отнесения сорбента за границы зоны аварийных работ.

Нанесение водно-графитовой суспензии на водную поверхность не связано с какими-либо

техническими трудностями. Вполне приемлемым техническим решением представляется подача центробежным насосом. При нанесении пены-графитовой суспензии на загрязненный грунт эффективно использование воздушного пенного ствола струйного типа.

После абсорбции сорбентом на основе ТРГ нефтепродукта на поверхности воды или грунта образуется кашеподобная масса, плотность которой практически равняется плотности поглощенного нефтепродукта (вследствие крайне малой насыщенной плотности исходного сухого сорбента). При нанесении сорбента в виде гранул, прессованных элементов с добавлением связующих или без таковых, водной суспензии или пены-суспензии картина не изменяется: в результате поглощения нефтепродукта сформированные предварительно элементы разрушаются и образуется вышеупомянутая насыщенная масса.

Плотность насыщенного нефтепродуктом сорбента в зависимости от плотности поглощенного нефтепродукта составляет 0,70–0,85 г/л, поэтому при очистке поверхности воды он не тонет и не осаждается на дно. В лабораторных условиях насыщенный графит на протяжении одной недели выдерживался на поверхности воды при периодическом перемешивании (имитация волнения на поверхности воды). В результате на дне лабораторной емкости не было выявлено следов насыщенного сорбента. Таким образом, после поглощения нефтепродукта сорбентом, нанесенным любым описанным выше способом, в распоряжении экологических служб имеется довольно времени для подготовки оборудования и сбора насыщенного сорбента.

Одной из основных задач при ликвидации аварийных разливов на поверхности водохранилищ является предотвращение выноса нефтяного пятна на береговую полосу и в акваторию за границы аварийного разлива. Наиболее простым и эффективным способом выполнения этой задачи является использование плавучих бонов. В этом плане наиболее эффективным техническим решением авторам представляется использование надувных рукавных бонов из маслостойких материалов: полиэтилена, полипропилена, капрона, нейлона и др. Во избежание проскока нефтепродукта или насыщенной массы под болами при значительном волнении на поверхности воды их необходимо погрузить в воду на определенную глубину, для чего могут быть использованы грузы с определенной массой, равномерно распределенные по периметру бонов. В результате стягивания бонов аварийное пятно с насыщенным нефтесорбентом может быть локализовано и затем собрано с поверхности воды.

Сбор насыщенного сорбента может осуществляться любыми известными методами: перфорированным материалом или сеткой с размером ячеек до 12 мм [15, 17] или вакуумированием [19]. При небольшой площади аварийного пятна сбор насыщенного сорбента может производиться подручными средствами, например, сачками или лопатами с перфорированным полотном.

Скорость и эффективность сбора насыщенного сорбента с поверхности воды или грунта в значительной мере зависит от типа и качества используемых технических средств: начиная от плавсредств и заканчивая тарой для сбора и транспортировки насыщенного сорбента.

Исследованные технические решения по переработке насыщенного сорбента, включающей утилизацию собранного нефтепродукта и регенерацию сорбента, представлены в работах [21–23].

На основании полученных в процессе исследований данных могут быть разработаны оптимальные технические решения по предварительной подготовке сорбента на основе терморасширенного графита, его транспортировке, нанесению на загрязненную поверхность и сбору насыщенного сорбента применительно к конкретным условиям на месте аварийного разлива нефти или нефтепродуктов и его характера.

Список литературы

- Махорин К.Е., Кожан А.П. Вспучивание графита в плотном и взвешенном слоях // Хим. технология. — 1987. — № 2. — С. 41–43.
- Бондаренко Б.И., Кожан А.П., Сергиенко А.П., Семенов Н.И. Новые возможности и перспективы использования графита // Экологические и ресурсосбережение. — 2004. — № 1. — С. 24–29.
- Кожан А.П., Сергиенко А.А., Ильенко Б.К., Бондаренко Б.И. Суперсорбент для поглощения разлитых нефтепродуктов // Там же. — 2007. — № 2. — С. 44–47.
- А.с. 1266103, МКИ⁴ С 01 В 34/04. Способ получения расширенного графита / Б.Е.Патон, А.П.Кожан, В.К.Пикалов, К.Е.Махорин. — Оpubл. 22.06.86, Бюл. № 14.
- Пат. 386655 Укр., МПК⁷ С 01 В 31/04. Спосіб одержання сорбційного графіту // Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан. — Оpubл. 15.05.01, Бюл. № 7.
- Пат. 40918 Укр., МПК⁷ В 01 J 20/20, С 02 F 1/28. Сорбент для очищення води і ґрунту від нафти і нафтопродуктів / Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан. — Оpubл. 15.08.01, Бюл. № 7.
- Пат. 41857 А Укр., МПК⁷ Е 02 В 15/04, С 02 F 1/28, С 09 К 3/32, В 01 J 20/20, В 01 J 20/30. Спосіб очищення поверхні води від нафти і нафтопродуктів графітовим сорбентом / Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан. — Оpubл. 17.09.01, Бюл. № 8.
- Пат. 41858 А Укр., МПК⁷ В 09 С 1/00, В 09 С 101/00. Спосіб очищення ґрунту від нафтопродуктів графітовим сорбентом / Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан. — Оpubл. 17.09.01, Бюл. № 8.
- Пат. 23972 Укр., МПК⁸ В 01 J 20/00, В 09 J 20/20. Спосіб гранулювання вуглецевого сорбенту / Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан, В.М.Дмитрієв та ін. — Оpubл. 11.06.07, Бюл. № 8.
- Пат. 31784 Укр., МПК⁸ В 01 J 20/00, В 09 J 20/20. Спосіб гранулювання нафтопоглинаючого сорбенту з терморозширеного графіту / Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан, В.М.Дмитрієв та ін. — Оpubл. 25.04.08, Бюл. № 8.
- Пат. 31782 Укр., МПК⁸ Е 02 В 15/04, С 02 F 1/28. Спосіб очищення поверхні води від нафти та нафтопродуктів вуглецевим сорбентом / Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан, Б.К.Ільенко та ін. — Оpubл. 25.04.08, Бюл. № 8.
- Пат. 31783 Укр., МПК⁸ Е 02 В 15/04, С 02 F 1/28. Спосіб очищення водоймищ від гідрофобних забруднень / Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан, В.М.Дмитрієв та ін. — Оpubл. 25.04.08, Бюл. № 8.
- Пат. 82819 Укр., МПК⁸ Е 02 В 15/04, С 02 F 1/28. Спосіб очищення поверхні води від гідрофобних забруднень / Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан, Б.К.Ільенко та ін. — Оpubл. 12.05.08, Бюл. № 9.
- Пат. 82820 Укр., МПК⁸ В 01 J 20/20, В 09 С 101/00. Спосіб очищення поверхні води від нафти та нафтопродуктів / Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан, В.М.Дмитрієв та ін. — Оpubл. 12.05.08, Бюл. № 9.
- Пат. 83181 Укр., МПК⁸ В 09 С 1/00, В 01 J 20/20. Спосіб очищення ґрунту та узбережжя від гідрофобних забруднень / Б.І.Бондаренко, О.П.Кожан, В.М.Дмитрієв та ін. — Оpubл. 25.06.08, Бюл. № 12.
- Masahiro Toyoda, Michio Inagaki. Heavy oil sorption using exfoliated graphite. New application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution // Carbon. — 2000. — № 38. — P. 199–210.
- Кормак Д. Борьба с загрязнением моря нефтью и химическими веществами. — М.: Транспорт, 1989. — 365 с.
- Пат. 92000506 Рос., МПК⁶ С 01 В 31/04. Способ очистки поверхности воды от нефти и гидрофобных жидкостей / А.В.Смирнов. — Оpubл. 27.06.96.
- Пат. 2140488 Рос., МПК⁶ Е 02 В 15/04. Способ очистки поверхности воды от пленок нефти и нефтепродуктов / В.П.Самосадный. — Оpubл. 27.10.99.
- Тихомиров В.К. Пенны: Теория и практика их получения и разрушения. — М.: Химия, 1975. — 263 с.
- Кожан А.П., Дмитриев В.М., Бондаренко Б.И. и др. Нефтепоглощающий сорбент на основе терморасширенного графита. Исследование термохимической регенерации // Хим. пром-сть Укр. — 2007. — № 6. — С. 23–28.

22. Пат. 48026 Укр., МПК⁸ В 09 С 1/00. Спосіб очищення ґрунту від нафти і нафтопродуктів графітовим сорбентом / Б.І.Бондаренко, О.П. Кожан, В.М.Дмитрієв та ін. — Опубл. 10.03.10, Бюл. № 5.
23. Пат. 83180 Укр., МПК⁸ В 09 С 1/00, С 02 F 1/28. Спосіб очищення ґрунту від нафтопродуктів графітовим сорбентом / Б.І.Бондаренко, О.П. Кожан, В.М.Дмитрієв та ін. — Опубл. 25.06.08, Бюл. № 12.

Поступила в редакцию 23.07.10

Reservoirs and Ground Surface under Emergency Oil and Petroleum Products Spills Clearing by Thermal Expanded Graphite Basis Sorbent

Dmitriev V.M., Kozhan A.P., Ryabchuk V.S., Bondarenko O.B., Hohulya I.M.

The Gas Institute of NASU, Kiev

The processes of preliminary processing and preparation of a sorbent on thermal expanded graphite basis intended for emergency oil spills consequences, petroleum products and other hydrophobic organic liquids on reservoirs and ground surface elimination are investigated. It is displayed that complex problem of oil and petroleum products spills can be successfully solved by appropriate apparatus for emergency spills on reservoirs surface, on riverside and soil by thermal expanded graphite basis sorbent elimination.

Key words: umineral oil, petroleum products, emergency spills, sorbents, thermal expanded graphite.

Received July 23, 2010

УДК 660.67.412

Каталитические композиции пространственной конфигурации на металлических носителях в реакции окисления СО кислородом воздуха (Обзор)

Денисов А.А.

Институт газа НАН Украины, Киев

Рассмотрены варианты и технологические приемы получения нанесенных катализаторов, применяемых в разных каталитических процессах, с использованием металлосодержавших носителей различной пространственной конфигурации. Проведена оценка достоинств и недостатков каталитических композиций. Композиции для экспериментов изготовливались на основе металлического сетчатого носителя с нанесением на его поверхность каталитически активных компонентов — оксидов благородных или чистых металлов. Предложен оригинальный вариант расположения в каталитическом реакторе пакета сеток, состоящего из каталитически активных и достаточно нейтральных по активности сеток в определенной последовательности.

Ключевые слова: металлический носитель, пакет сеток, оксид углерода, конверсия.