

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ С ДРЕВЕСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ**

**Марьянчик Д.И.**

**Научные руководители: к.т.н., руководитель ЦПиПСНГД Васильев С.И., старший сотрудник ЦПиПСНГД Мелкозеров В.М., начальник учебно-организационного отдела Калякина О.П.**

*Сибирский федеральный университет*

Потери нефти и нефтепродуктов только в России за счет аварийных ситуаций составляют около 5 млн. т ежегодно.

На сегодняшний день в мире производится огромное количество различных сорбентов для ликвидации разливов нефти, которые подразделяются на неорганические, органические природные и органоминеральные, а так же синтетические и композиционные материалы на их основе.

Наиболее популярными и доступными нефтяными сорбентами являются синтетические сорбенты. Чаще всего их используют в странах с высокоразвитой нефтехимической промышленностью, такие как США, Япония и страны ЕЭС. Обычно их изготавливают из полипропиленовых волокон, которые затем формируют в маты, боны и различные нетканые рулонные материалы различной толщины.

Благодаря своей пористой структуре и абсолютной плавучести, пенопласты используются в качестве бонов, матов и других плавающих конструкций в местах аварийного разлива нефти на поверхности водных акваторий. Однако главным недостатком пенопластов из пенополистирола и пенополиуретана является их пожароопасность и их высокая стоимость. Пенополистиролы и пенополиуретаны при пожаре способствуют распространению пламени и разрушению конструкции, что ограничивает область их применения и требует принятия специальных технических решений, обеспечивающих пожаробезопасность.

Отсутствием способности к развитию стабильного процесса горения обладают пенопласты на основе карбамидоформальдегидной смолы. Однако, при всех положительных характеристиках карбамидные пенопласты уступают пенополистиролам и пенополиуретанам из-за свойственных им низкой механической прочности, хрупкости, значительной усадочной деформации при отверждении и сушке. Одним из путей усиления карбамидных пенопластов, т.е. улучшения механических и других функциональных свойств, является применение принципов физической модификации за счет введения наполнителя в виде опилок осины, окорки осины, коры хвойных деревьев. Для наполнения пенопластов можно использовать те же наполнители, что и для монолитных пластмасс, но выбор наполнителя определяется физико-механическими особенностями образования полимерных пен, их морфологией и назначением. Главной сложностью при введении традиционных наполнителей в воздушно-механическую карбамидную пену является резкое снижение кратности механического вспенивания и, как следствие, ухудшение ячеистой структуры пенопласта, что требует разработки эффективных методов наполнения и поиск эффективных наполнителей.

Анализ литературных данных показывает, что в зависимости от природы и свойств наполнителя, размера его частиц и содержания наполнителя в матрице поропласта возможно получать материалы с высокой поглотительной способностью в

отношении нефти и нефтепродуктов с сохранением хороших эксплуатационных характеристик.

Перспективными материалами для наполнения карбамидных поропластов являются различные отходы растительного происхождения. Анализ характеристик сырьевой базы растительных отходов России показывает, что наибольший интерес для создания композиционных сорбционных материалов представляют отходы деревопереработки, благодаря своей доступности и дешевизне. Известны композиционные материалы, где в качестве наполнителя используют отходы гидролизного производства. Введение в матрицу поропласта гидролизного лигнина до 90 мас.ч на 100 мас.ч смолы, позволяет получать композиционный материал с высокими прочностными и теплоизоляционными свойствами. При этом введение антипиренов позволяет снизить горючесть таких композиционных материалов. В зависимости от количества введенного лигнина такие материалы демонстрируют приемлемые сорбционные свойства по нефтепродуктам.

Для получения полимерной матрицы композитов использовали рецептуру сорбента марки «Униполимер - М» по ТУ 2223 – 004 – 00139152 – 2001. Вовлечение такого сырья в производство композиционных сорбентов позволяет сократить долю древесных отходов, вывозимых в отвалы. За счет использования таких наполнителей уменьшается доля синтетического материала в композите, что снижает экологическую техногенную нагрузку при утилизации отработанных сорбентов. Одновременно достигается снижение себестоимости композиционных сорбентов, что увеличивает их конкурентоспособность на рынке сорбционных материалов и изделий. Следует отметить, что наряду с решением экологических задач решается важная технологическая задача по созданию новых сорбционных материалов для сбора нефти и нефтепродуктов.

В реакционную емкость загружали все компоненты рецептуры (кроме ортофосфорной кислоты), перемешивали и на стадии быстрого начального пенообразования вносили наполнители. Перемешивание осуществляли механическим способом со скоростью 2500 об/мин и одновременным барботированием воздуха в течение 3 – 5 мин. Отдельное внимание привлекает разложение газообразного формальдегида НСОН на муравьиную кислоту НСООН и воду, что способствует быстрому окислению формальдегида и снижения в готовом сорбенте до 0,08 ПДК, посредством насыщения озоном в течение 8-10 мин. в процессе механического перемешивания. Затем приготовленную композицию подавали в реактор первой ступени пеногенирующей установки ПГУ-М, где воздушно-механическим способом композицию вспенивали до кратности 25 – 40 об.ед. Далее вспененную композицию подавали в реактор второй ступени, оснащенный форсункой для ввода катализатора отверждения (10 % ортофосфорная кислота). Затем композицию пневмотранспортом подавали в заливочные формы и выдерживали  $40 \pm 5$  мин в стандартных условиях.

В качестве древесных наполнителей использовали бересту, опилки, окорку, кору осины и кору сосны с размером частиц 0,25 – 1,0 мм. Окорка осины представляет собой смесь опилок и коры в соотношении 1:1. Так же использовали эти древесные наполнители, предварительно активированные методом взрывного автогидролиза (ВАГ) на установке, описанной в работе [8], при следующих условиях: температура 200 °С, давление 4 МПа, время выдержки 60 с. Сущность метода ВАГ заключается в следующем. Измельченные древесные материалы в реакторе пропитываются водяным паром при заданной температуре, давлении и времени выдержки. Затем производится резкий (менее 1 с) сброс давления. При этом пар вырывается из частиц и разрушает их структуру.

Размер частиц активированных древесных наполнителей составляет 0,25 – 1,00 мм. Количество вводимых в поропласт наполнителей варьировали от 10 до 70 мас. %.

Для оценки свойств композитов определяли нефтеемкость ( $Q_n$ , г/г) по сырой нефти Тюменского месторождения (плотность 0,85 г/см<sup>3</sup>) и маслoемкость ( $Q_m$ , г/г) по моторному маслу ( $\rho=0,89$  г/см<sup>3</sup>) при  $20 \pm 2$  °С согласно методикам ГУ 214 – 10942238 – 03 – 95. Прочность при сжатии композиционных материалов определяли по общепринятым методикам для теплоизоляционных материалов. Образцом сравнения во всех экспериментах служил сорбент «Униполимер-М».

Увеличение количества древесных наполнителей приводит к значительному росту прочности композиционных сорбентов в сравнении с «Униполимером-М» (табл. 1), что очень важно для надежной и безопасной эксплуатации подобных материалов и значительно расширяет возможность получения новой линейки сорбционных изделий, входящих в состав набора аварийного реагирования.

Таблица 1. Свойства карбамидных сорбентов в зависимости от природы и количества древесных наполнителей.

Материал для наполнения сорбентов	Количество о наполнител я, масс. %	Свойства карбамидных сорбентов			
		Наполнитель исходный		Наполнитель после ВАГ	
		$Q_n$ , г/г Нефте-емкость	$\sigma_{пр}$ , МПа Прочность при сжатии	$Q_n$ , г/г Нефте-емкость	$\sigma_{пр}$ , МПа Прочность при сжатии
Опилки осины	10	52,1	0,22	54,4	0,27
	30	40,1	0,39	43,4	0,45
	50	28,2	0,63	32,3	0,82
	70	16,3	1,76	21,3	1,82
Кора сосны	30	40,4	0,39	39,6	0,51
	50	28,2	0,65	31,4	0,82
	70	16,8	1,79	20,9	1,83
Кора сосны	10	52,1	0,20	53,8	0,26
	30	40,4	0,39	39,6	0,51
	50	28,2	0,65	31,4	0,82
	70	16,8	1,79	20,9	1,83
Береста березы	10	52,1	0,20	54,7	0,28
	30	40,4	0,40	44,2	0,47
	50	28,7	0,67	33,6	0,58
	70	16,9	1,81	23,1	0,72
Экстракты хвойных деревьев	10	52,0	0,23	54,5	0,33
	30	40,2	0,42	45,3	0,51
	50	28,1	0,73	36,7	0,85
«Униполи мер- М»	-	60,0	0,19	53,7	1,93

Предварительная активация древесных наполнителей методом взрывного автогидролиза ВАГ имеет ряд особенностей: технология позволяет повысить нефтеемкость от 2 до 6 %; наличие в сорбенте карбамидоформальдегидной смолы обеспечивает пожаробезопасность; увеличение механической прочности позволило получение новой линейки изделий, таких как маты, боньы, коврики; сниженное количество свободного формальдегида повышает экологическую безопасность сорбента.