

Матеріали статті присвячені проблемам екологічної безпеки перевезень нафтопродуктів залізничним транспортом. У статті проаналізовано доцільність використання опалого листя в якості сорбентів для локалізації та збору розливів нафтопродуктів на залізничному транспорті. Експериментально встановлені експлуатаційні властивості сорбентів на основі опалого листя та надані рекомендації щодо їх цільового використання

Ключові слова: сорбент, нафтопродукти, розлив, локалізації, відходи, опале листя, поглинальна здатність

Материалы статьи посвящены проблемам экологической безопасности перевозок нефтепродуктов на железнодорожном транспорте. В статье проанализирована целесообразность применения опалых листьев в качестве сорбентов для локализации и сбора разливов нефтепродуктов на железнодорожном транспорте. Экспериментально установлены эксплуатационные свойства сорбентов на основе опалых листьев и даны рекомендации по их целевому применению

Ключевые слова: сорбент, нефтепродукты, разлив, локализация, отходы, опалые листья, поглощательная способность

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОПАЛЫХ ЛИСТЬЕВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ И СБОРА РАЗЛИВОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ

М. Л. Сорока

Младший научный сотрудник
Отраслевая научно-исследовательская лаборатория
«Охрана окружающей среды на железнодорожном транспорте»*

Контактный тел.: 097-973-88-96

E-mail: soroka_ml@ukr.net

Л. А. Ярышника

Кандидат химических наук, доцент
Кафедра «Химия и инженерная экология»*

Контактный тел.: (0562) 47-19-65

E-mail: ecolab@email.dp.ua

*Днепропетровский национальный университет
железнодорожного транспорта
ул. Лазаряна, 2, г. Днепропетровск, Украина, 49010

1. Введение

Загрязнение окружающей среды нефтепродуктами является важной проблемой обеспечения экологической безопасности территорий с высокой антропогенной нагрузкой. Наибольшее влияние на окружающую среду оказывают залповые аварийные разливы нефтепродуктов при их хранении или перевозке. Данная проблема характерна не только для нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих регионов, но и для промышленных агломераций, в состав которых входит множество объектов хранения и использования нефтепродуктов. Следовательно, поиск новых материалов для ликвидации подобных разливов и оценка эффективности их применения является актуальной проблемой обеспечения экологической и промышленной безопасности, а также рационального природопользования территорий с высокой антропогенной нагрузкой.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

С учетом специфики, которая рассматривается в рамках исследования, пролитые нефтепродукты могут быть локализованы на поверхностях различного рода – от металлических и железобетонных элементов наливного комплекса до поверхности грунта или водоема. Анализ публикаций [1-3] показывает, что в дан-

ных условиях применение сорбционных технологий для целей полной иммобилизации нефтепродуктов в окружающей среде является наиболее рациональным. Проблемы поиска новых сорбентов нефтепродуктов и повышения эффективности их применения неоднократно обсуждались в научной литературе [1,3]. Ряд исследователей [2,3] показывают, что отходы производства и потребления являются эффективной альтернативой традиционным углеродным сорбентам нефтепродуктов. Большинство работ сфокусировано на исследовании сорбционных свойств отходов или перспективных технологий их применения. Нерешенными остаются проблемы доступности сорбентов или их субститутов в местах возникновения аварийного разлива. Данный фактор не только определяет величину ущерба, нанесенного разливом нефтепродуктов окружающей среде (в контексте времени непосредственного воздействия на компоненты природы), но и обуславливает эффективность мероприятий по его ликвидации в целом [4]. Таким образом, вопросы поиска новых материалов, которые повсеместно доступны и готовы к использованию в качестве сорбентов, остаются открытыми и требуют дополнительного изучения.

3. Цель и задачи исследования

Представленная работа посвящена проблемам поиска альтернативных сорбентов нефтепродуктов на

основе отходов местной промышленности, которые не только обладают сорбционными свойствами по отношению к нефтепродуктам, но и соответствуют критерию повсеместной доступности и простоты целевого применения. Разрешение данной проблемы, а также формирование рекомендаций по целевому применению подобных сорбентов, является целью поставленной работы.

Для формирования рекомендаций по применению отходов в качестве сорбента для локализации и сбора разливов нефтепродуктов необходимо произвести комплексную оценку его эксплуатационных, эколого-токсикологических и технико-экономических показателей [4]. Для достижения поставленной цели необходимо выполнить ряд задач:

- обосновать выбор отхода, как объекта исследования, и определить его основные классификационные признаки;
- экспериментально определить эксплуатационные свойства отхода, как сорбента нефтепродуктов;
- изучить возможность долгосрочного целевого накопления сорбента на основе предложенного отхода.

4. Обоснование выбора объекта исследования

Учитывая поставленные цели, в качестве объекта исследования выбраны опавшие листья, как один из сезонных отходов зон зеленых насаждений города. Наш выбор базируется на потенциале использования данного вида отходов в качестве сорбента нефтепродуктов и объясняется следующими факторами:

- высокое содержание целлюлозы в составе отхода;
- мезопористая и капиллярная структура тела отхода;
- повсеместное распространение отхода с высоким дебитом его сезонного образования;
- низкая стоимость отхода, как сырья для производства сорбента;
- отсутствие промышленного интереса к утилизации данного отхода в условиях Украины.

Немаловажными являются экологические аспекты выбора опавших листьев в качестве объекта исследования. Опавшие листья – неотъемлемая часть любой городской экосистемы. С одной стороны, эти сезонные отходы не представляют значительной угрозы экологической безопасности города. С другой стороны – социальная и производственная составляющая урбосистемы определяют необходимость их сбора и дальнейшего обращения. Как следствие – эти естественные биологические образования переходят в категорию отходов деятельности жилищно-коммунального хозяйства. Утилизация опавших листьев с получением сорбентов для очистки компонентов экосистемы от загрязнения нефтепродуктами является хорошей альтернативой их захоронения на полигонах бытовых отходов. Дополнительно, специфический состав опавших листьев, рассредоточенность их образования и накопления обуславливают их большой потенциал для формирования стратегического запаса материалов для локализации и ликвидации разливов нефтепродуктов.

В качестве объектов исследования выступают образцы отходов опалой ливы садово-парковых куль-

тур, которые в соответствии с ДК 005-95 классифицируются по коду 7720.3.1.01 и 7720.3.1.03. Образцы проб отходов отобраны в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.3.01-83 на территории парковых зон города Днепропетровск, в период с октября по ноябрь 2011 года.

Некоторые показатели, которые классифицируют объект исследования, представлены в табл. 1. Определение основной фракции отхода после размолла (F^{60}) и содержание пылевидной фракции (F_{1mm}) выполнено методом ситового фракционирования в соответствии с требованиями ГОСТ 12536-79 ГОСТ 16187-70. Определение показателей естественно-воздушной (w) и максимальной гигроскопической (w_{max}) влажности выполнены гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ 28268-89 та ГОСТ 12597-67. Содержание некондиционной части отхода в форме листового скелета (Lk) определено гравиметрическим методом на основании результатов ситового фракционирования.

Таблица 1

Классифицирующие признаки образцов опавших листьев

Видовое происхождение опалой ливы	F^{60} , мм	F_{1mm} , вес. %	w , вес. %	w_{max} , вес. %	Lk , вес. %
<i>Aesculus L.</i>	2,5...3,0	5,0...7,6	7,9...8,4	15,5...16,7	15,0...26,0
<i>Tilia platyphyllos</i>	1,5...3,0	1,2...2,2	7,9...8,5	16,9...18,1	14,5...23,5
<i>Robinia ps.-acacia</i>	1,5...2,5	2,0...2,8	7,2...7,6	14,1...14,7	12,0...18,5
<i>Ulmus laevis</i>	2,0...3,5	3,0...5,2	8,7...9,5	18,2...19,6	15,0...19,2
<i>Acer platanoides</i>	1,5...3,0	2,0...3,0	7,8...8,6	14,9...15,9	21,2...35,0
<i>Populus L.</i>	1,5...3,5	1,3...2,1	6,3...7,8	13,4...14,7	18,2...23,6

5. Эксплуатационные свойства сорбента нефтепродуктов на основе опавших листьев

К наиболее важным эксплуатационным свойствам, которые влияют на эффективность применения того или иного сорбента нефтепродуктов, относятся [4,5]:

- общая поглощательная способность сорбента (P , г/г), как базовый эксплуатационный показатель, определяющий расход сорбента на целевые нужды;
- время насыщения до показателя 80 % от максимального P (vP_{80} , мин.), как эксплуатационная характеристика эффективного времени насыщения;
- зависимость vP_{80} от гигроскопического увлажнения и переувлажнения сорбента ($P_{80}(w)$, г/г), как эксплуатационная характеристика хранения и применения сорбента в условиях повышенной влажности.

Дополнительно, к сорбентам нефтепродуктов предъявляется ряд требований [3,4], среди которых: универсальность применения, эколого-токсикологическая безопасность, пожарная безопасность и др.

Результаты определения показателей P и vP_{80} для образцов отходов различного видового происхождения (табл. 1) представлены в табл. 2. Результаты, приведенные в табл. 2, получены с применением оригинальной методики [5], которая широко применяется для решения подобных задач. В качестве сорбатов для

изучения выбран перечень грузов третьего класса опасности, которые характеризуются наибольшим риском возникновения аварийного разлива на железнодорожном транспорте. Среди них: А – органический растворитель, который содержит бензол, Б – органический растворитель, который содержит ксилол, В – гексан нефтяной, Г – бензин нефтяной марки А-92, Д – дизельное топливо марки Л, Е – масло минеральное марки М-8-В.

Анализируя данные, представленные в табл. 2, можно прийти к нескольким выводам. Опавшие листья различных пород деревьев демонстрируют выраженные сорбционные свойства по отношению к широкому спектру нефтепродуктов. Поглощительная способность опавших листьев сопоставима с материалами, которые широко применяются для локализации и сбора разливов нефтепродуктов на железнодорожном транспорте [1,3,5].

Таблица 2

Сорбционные свойства опавших листьев различных пород деревьев (P , г/г в числителе, νP_{80} , мин. в знаменателе)

Видовое происхождение опавшей листвы	Сорбат					
	А	Б	В	Г	Д	Е
<i>Aesculus L.</i>	$\frac{4,64}{2,3}$	$\frac{3,51}{2,1}$	$\frac{2,23}{2,5}$	$\frac{2,00}{3,0}$	$\frac{2,55}{3,6}$	$\frac{2,45}{5,7}$
<i>Tilia platyphyllos</i>	$\frac{4,61}{2,4}$	$\frac{3,46}{2,2}$	$\frac{2,15}{2,5}$	$\frac{2,00}{3,2}$	$\frac{2,43}{3,6}$	$\frac{2,55}{6,0}$
<i>Robinia ps.-acacia</i>	$\frac{4,05}{1,9}$	$\frac{3,02}{1,8}$	$\frac{2,03}{2,0}$	$\frac{1,87}{2,4}$	$\frac{2,13}{2,9}$	$\frac{2,06}{4,8}$
<i>Ulmus laevis</i>	$\frac{4,48}{1,9}$	$\frac{3,05}{1,9}$	$\frac{2,07}{2,0}$	$\frac{1,91}{2,5}$	$\frac{2,25}{3,0}$	$\frac{2,15}{5,0}$
<i>Acer platanoides</i>	$\frac{4,50}{2,2}$	$\frac{3,10}{2,0}$	$\frac{2,10}{2,5}$	$\frac{1,95}{2,8}$	$\frac{2,35}{3,5}$	$\frac{2,48}{4,2}$
<i>Populus L.</i>	$\frac{4,00}{2,8}$	$\frac{3,00}{2,6}$	$\frac{2,10}{3,2}$	$\frac{1,75}{3,7}$	$\frac{1,95}{4,6}$	$\frac{1,85}{6,0}$
Среднее значение	$\frac{4,38}{2,2}$	$\frac{3,19}{2,1}$	$\frac{2,11}{2,4}$	$\frac{1,91}{2,9}$	$\frac{2,27}{3,5}$	$\frac{2,25}{5,2}$
Среднеквадратическое отклонение	$\frac{0,25}{0,25}$	$\frac{0,21}{0,27}$	$\frac{0,06}{0,40}$	$\frac{0,08}{0,47}$	$\frac{0,12}{0,48}$	$\frac{0,25}{0,76}$

Наибольшие значения P характерны для сорбатов высокой вязкости – минерального масла и растворителей содержащих производные бензола (сорбат А, Б, Е табл. 2). С учетом видового происхождения опавших листьев наибольшие показатели P по всему спектру сорбатов характерны для *Aesculus L.*, *Tilia platyphyllos*, *Ulmus laevis* и *Acer platanoides*. Это можно объяснить развитой системой пор в теле опавших листьев этих пород деревьев в сравнении с *Robinia ps.-acacia* и *Populus L.* Эффективное время насыщения νP_{80} в среднем не превышает 2,5 минут для органических растворителей и 6,0 минут для нефтепродуктов.

Следует отметить, что значения среднеквадратического отклонения полученных результатов находятся в пределах ошибки методики исследования (7...10 % [5]). Следовательно, средняя проба опавших листьев обладает достаточным уровнем репрезентативности и может быть использована для дальнейшего изучения. В контексте сказанного, в качестве базовых коэффициентов расхода отходов опавших листьев для целей локализации и ликвидации разливов нефтепродуктов

рекомендуется использовать средние значения P , представленные в табл. 2.

Зависимость показателя νP_{80} от гигроскопического увлажнения и переувлажнения сорбента изучалась для средней пробы опавших листьев. Контроль относительного увлажнения проб выполнен гравиметрическим методом в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ 28268-89 та ГОСТ 12597-67. Полученный массив экспериментальных данных представлен на рис. 1 в виде кривых аппроксимации для каждого сорбата.

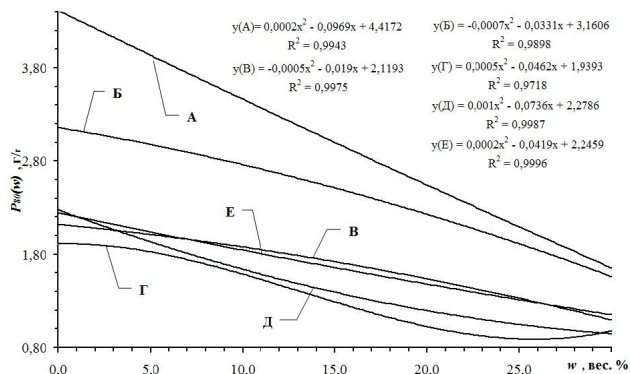


Рис. 1. Зависимость νP_{80} от относительной влажности опавших листьев: А, Б, В, Г, Д и Е – сорбаты в соответствии с табл. 2

Анализ данных, представленных на рис. 1, показывает, что образцы отходов опавшей листвы не обладают гидрофобностью, достаточной для целевого использования в условиях повышенной влажности окружающей среды. Данные отходы не целесообразно применять для очистки водной поверхности или систем «вода-нефтепродукт» без дополнительной гидрофобизации. Тем не менее, для железнодорожного транспорта характерны разливы нефтепродуктов с локализацией на поверхности грунта и искусственных сооружений. В подобных условиях применение опавших листьев в качестве сорбента является допустимым при соответствующем уточнении базовых коэффициентов расхода.

В соответствии с требованиями, которые выдвигаются к сорбентам нефтепродуктов [1, 2, 4], была выполнена оценка экологической и производственной безопасности применения опавшей листвы для целей локализации и сбора разливов нефтепродуктов. Установлено, что в процессе насыщения отходов нефтепродуктами не образуются соединения, токсичность или пожароопасность которых превышает соответствующий показатель сорбата. Ранние исследования [6], выполненные авторами, подтверждают, что сорбенты на основе отходов опавших листьев соответствуют эколого-токсикологическим нормам. Все сказанное свидетельствует в пользу выбора опавших листьев в качестве сорбента для локализации и сбора разливов нефтепродуктов.

6. Изучение условия долгосрочного хранения опавших листьев

Опавшие листья обладают сезонной природой образования отходов. Основным периодом образования и

накопления этих отходов совпадает с периодом осеннего листопада (октябрь-ноябрь). Накопление стратегического запаса сорбентов на основе опавших листьев возможно только в этот период. Следовательно, для достижения поставленных целей необходимо изучить условия долгосрочного хранения, для которых гарантируется сохранение высоких эксплуатационных свойств опавших листьев, как сорбентов нефтепродуктов. Для достижения поставленной задачи проведены полевые испытания в соответствии со сценариями различных условий кондиционирования параметров окружающей среды при хранении отходов (табл. 3). Для моделирования сценария хранения выбраны следующие параметры: защита от атмосферных осадков (АО), контроль уровня влажности воздуха (ВВ), контроль уровня перепада температур (КТ).

Таблица 3

Сценарии условий хранения сорбентов на основе опавших листьев

Название сценария	Условное обозначение	Параметры		
		АО	ВВ	КТ
Хранение в природных условиях	С-1	–	–	–
Хранение под навесом	С-2	+	–	–
Хранение в отапливаемом помещении	С-3	+	–	+
Контрольный сценарий	С-0	+	+	+

Результаты изучения зависимости показателя vP_{80} от условий хранения представлены в виде нормализованного графика $y(N)=vP_{80}(N)/vP_{80}(X)$, где N – календарный месяц в плане проведения эксперимента (рис. 2).

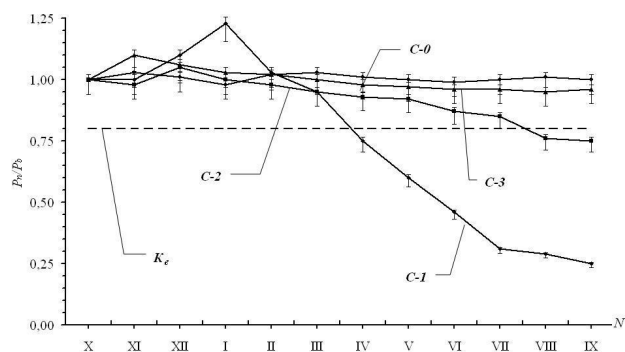


Рис. 2. Нормализованная зависимость vP_{80} от времени хранения сорбентов на основе опавших листьев в различных условиях

Данные, представленные на рис. 2, показывают, что хранение в отвале в условиях естественной сре-

ды является не эффективным. Снижение показателя поглотительной способности в условиях сценария С-1 связано с процессами биологического разложения опавших листьев, которые стимулируются избыточной влажностью отходов и высокой температурой в весенне-летний период. Для сценариев С-2 и С-3 в течение первых пяти месяцев хранения с момента естественного образования отходов наблюдается нивелирование показателя vP_{80} в пределах показателя базового месяца (X – октябрь). Можно сделать вывод – для эффективного долгосрочного накопления опавших листьев в качестве сорбентов нефтепродуктов достаточно поддержание минимальных условий хранения – защита от атмосферных осадков и гигроскопического пересушивания.

7. Выводы

Обобщая результаты исследований, представленные в статье можно прийти к следующим выводам:

1. Опавшая листва, как группа отходов зон зеленых насаждений города, может рассматриваться в качестве материала для локализации и сбора разливов нефтепродуктов, органических растворителей и жидких технических углеводородов.

2. Экспериментально установлено, что опавшие листья обладают высокой поглотительной способностью по отношению к широкому спектру нефтепродуктов. Эксплуатационные характеристики сорбентов, на основе данных отходов, сравнимы с характеристиками традиционных сорбентов промышленного производства.

3. Установлено, что время насыщения не является лимитирующим фактором эффективности целевого применения опавших листьев.

4. Опавшие листья обладают низкой гидрофобностью и, как следствие, не эффективны для очистки водной поверхности или систем «вода-нефтепродукт».

5. Результаты исследования доказывают, что опавшие листья сохраняют свои эксплуатационные свойства сорбентов нефтепродуктов при длительном хранении в минимальных условиях контролируемой влажности.

6. Опавшие листья рекомендуются к накоплению и целевому применению в качестве сорбентов для сбора разливов нефтепродуктов. Перспективным для изучения является разработка технологий модернизации полигонов захоронения опавших листьев, которые в случае возникновения разлива нефтепродуктов могут стать источником материалов для его локализации и ликвидации.

7. Внедрение предложенной концепции позволит минимизировать экологический ущерб от различного рода разливов нефтепродуктов.

Литература

1. Плахотник, В. Н. Природоохранная деятельность на железнодорожном транспорте Украины: проблемы и решения: монография [Текст] / В. Н. Плахотник, Л. А. Ярышкина, В. И. Сираков и др.; – К.: Транспорт України, 2001. – С. 150-161.
2. Adebajo, M. O. Porous materials for oil spill cleanup : a review of synthesis and absorbing properties [Текст] / М. О. Adebajo, R. L. Frost, J. T. Klop-rogge, O. Carmody and S. Kokot // Journal of Porous Materials, 2003. Vol. 10, Num. 3. – Pp. 159-170.

3. Переста, І. Я. Забезпечення вдосконалення профілактичних заходів під час перевезення небезпечних вантажів [Текст] / І. Я. Переста, Л. О. Яришкіна, Ю. В. Зеленько та ін. // 36. наук. пр. Дніпропетр. нац. ун-ту залізн. трансп. – Д.: Вид. ДНУЗТ, 2011. – Вип. 1. – С. 82-88.
4. Сорока, М. Л., Структурно-логіческая схема развития аварийных эмиссий углеводородов на железнодорожном транспорте и основные требования к сорбентам, применяемым для их ликвидации [Текст] / М. Л. Сорока, Л. А. Яришкіна // Вісник Дніпропетр. нац. ун-ту залізн. трансп. ім. акад. В. Лазаряна. – Вип. 37. – Д.: Вид-во Дніпропетр. нац. ун-ту залізн. трансп. ім. акад. В. Лазаряна, 2011. – С. 174-179.
5. Сорока, М. Л. Поглинальна здатність промислових відходів по відношенню до органічних розчинників, які перевозяться залізничним транспортом [Текст] / М. Л. Сорока, Л. О. Яришкіна, Л. В. Шевченко // Вісник дніпропетровського університету. Серія «Хімія» – 2012. – Вип. № 18. – С. 121-124.
6. Сорока, М. Л. Экологическая оценка сезонных муниципальных отходов на основе опавшей листвы зон зеленых насаждений города Днепропетровск [Текст] / М. Л. Сорока, Л. А. Яришкіна // Збірник наукових праць НГУ. – Д.: Національний гірничий університет. – 2012. – № 38. – С. 183-192

Abstract

This paper focuses on problems of the implementation of oil spill clean-up technology. This type technology is often not effective because the sorbents are inaccessible in the area of oil spill containment at the time. To solve the problem the authors propose the concept of using the waste of local industry as oil sorbent. The aim of this study is to highlight the possibility of using fallen leaves as a sorbent to clean-up the spill of oil and organic solvent. The laboratory experiments demonstrated that the sorbent based on fallen leaves showed good sorption properties and could be a viable alternative to traditional commercially synthetic sorbition materials. Environment humidity is a limiting factor to the use efficiency of the fallen leaves. We concluded that the fallen leaves of trees should be used to create a local strategic sorbents reserve for the prompt organization of activities to clean-up oil spills.

Keywords: oil, sorbent, spill, clean-up, waste, fallen leaves of trees, sorption capacity, organic solvent

Приведено спосіб отримання гідроксохлоридів алюмінію із гідроксиду алюмінію з соляною кислотою з подальшою їх обробкою для підвищення основності або у вакуумі, або з допомогою основних реагентів. Вивчено ефективність освітлення стічних вод даними коагулянтами

Ключові слова: високоосновний алюмінієвий коагулянт, освітлення води, гідроксохлориди алюмінію, каламутність, відстоювання, фільтрування

Приведены способы получения гидроксохлоридов алюминия из гидроксида алюминия с соляной кислотой с дальнейшей их обработкой для увеличения основности или в вакууме, или с помощью основных реагентов. Изучена эффективность осветления сточных вод данными коагулянтами

Ключевые слова: высокоосновный алюминевый коагулянт, осветление воды, гидроксохлориды алюминия, мутность, отстаивание, фильтрование

УДК 628.10(088.8)

РОЗРОБКА КОАГУЛЯН- ТІВ ДЛЯ ІНТЕНСИФІ- КАЦІЇ ОСВІТЛЕННЯ СТІЧНИХ ВОД КАРТОННО-ПАПЕРОВИХ ВИРОБНИЦТВ

Т. О. Шаблій

Кандидат технічних наук, доцент
Кафедра екології та технології рослинних полімерів
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
пр. Перемоги, 37, корп. №4, м. Київ, Україна, 03056
Контактний тел.: (044) 236-60-83
E-mail: tania1@voliacable.com

1. Вступ

Картонно-паперова промисловість є одним з найкрупніших водоспоживачів в Україні. Водоемність виробництва паперу та картону складає 40-100 м³/т, що обумовлює утворення значних об'ємів стічних вод. Запобігти утворенню значних скидів стічних вод можливо при широкому застосуванні локальних систем водоочищення.

Інтенсифікація процесів освітлення оборотних вод паперових виробництв на локальних очисних спорудах є актуальною проблемою. Висока ефективність роботи цих споруд забезпечує суттєве скорочення витрати свіжої води на виробництво паперу та картону, призводить до значного зниження об'ємів стічних вод на тону паперу та картону. Самим простим способом підвищення ефективності освітлення води при її відстоюванні або флотації є використання коагулянтів [1]. При цьому відмічено, що