

Е.В. Барина, Н.А. Таратанов, Н.Ш. Лебедева, О.В. Потемкина

E. V. Barinova, N.A. Taratanov, N.Sh. Lebedeva, O.V. Potemkina

ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,

г. Иваново, Россия

IFRA of SFS of EMERCOM of Russia, Ivanovo, Russia

lenok-ch@list.ru; taratanov_n@mail.ru, nat.lebede2011@yandex.ru

Очистка водных экосистем от нефтепродуктов

новыми эффективными сорбентами

Cleaning of aquatic ecosystems from oil new effective sorbent

Аннотация. Работа посвящена получению частиц аморфного кремнезема, исследованию природы взаимодействия наночастиц кремнезема с поверхностно-активными веществами на водных поверхностях и оценка их адсорбционной способности по отношению к нефтепродуктам.

Abstract. Is devoted to the production of particles of amorphous silica, the study of the nature of the interaction of the silica nanoparticles with surfactants to the water surface and the assessment of their absorption capacity in relation to petroleum products.

Ключевые слова: нефтесорбент, метод Штобера, кремнезем, наночастицы.

Keywords: oil sorbent, Shtobera method, silica, nanoparticles.

В настоящее время загрязнение поверхностных водоемов и почвы продуктами нефтеперерабатывающей промышленности происходит не только при аварийных разливах нефти, но и при проведении различных видов регламентных работ, что в разы увеличивает техногенную нагрузку на экосистему. Сейчас половина всей добываемой в мире нефти идет на нужды наземного транспорта, примерно по 8 % - на нужды водного и воздушного транспорта, остальной объем нефти используется в нефтехимической промышленности, фармацевтике, теплогенерации, при производстве потребительских товаров и продуктов питания. Очевидно, что сейчас человек

не может обойтись без нефти, однако в будущем ситуация может измениться. Считается, что Россия - богатая страна и ресурсов у нас больше всех в мире, особенно воды. Но сколько этой воды пригодно и безопасно для человека, флоры и фауны? Крайне мало, и, как правило, находится она на большом удалении от мест, где нужна больше всего. Оглянитесь вокруг. «Благодаря» современному человеку дизельное топливо, бензин и другие нефтепродукты ежедневно попадают в воду - на работе, в гараже, на даче. И если в сухое время года мы не замечаем результатов нашего воздействия на окружающую среду, то осенью и весной не увидеть радужную пленку невозможно. Особенно в населенных пунктах, на автостоянках и в местах активного хозяйствования человека.

День за днем эта тонкая маслянистая пленка (нефтепродукт толщиной в микроны) накапливается в грунтовых водах, системе канализации, реках, озерах, прудах, колодцах и прочих резервуарах естественного и искусственного происхождения. Результат весьма печален - непригодность воды для употребления, мгновенная гибель всего живого подсплошной нефтешленкой, медленная деградация флоры и фауны. Большинство водоемов в городах и ближайших пригородах отравлены. Промышленные стоки с содержанием нефтепродуктов регулярно попадают (явно или скрыто) в грунтовые воды, ливневую и бытовую канализации. Уровень такого рода загрязнений прямо пропорционален росту автопарка и числа автосервисов. На промышленных предприятиях, занимающихся переработкой и хранением нефти и нефтепродуктов, с пожаровзрывоопасной технологией, почти всегда имеются условия для возникновения и быстрого распространения возникшего пожара.

К сожалению, известные технологии борьбы с крупномасштабными разливами нефти пока малоэффективны. Согласно данным официальной статистики, на территории России ежегодно происходит более 20 тыс. аварий, связанных с добычей нефти. Сколько их в действительности, сложно себе представить. Исходя из вышесказанного, можно прогнозировать, что в

перспективе загрязнение нефтью будет только усиливаться - с ростом ее транспортировки по морю и развитием добычи на шельфах.

В целях обеспечения пожарной безопасности федеральный горный и промышленный надзор России утвердили правила (требования) промышленной безопасности для нефтеперерабатывающих производств (постановление от 29 мая 2003 г. № 44, зарегистрировано в Минюсте РФ 9 июня 2003 г. № 4660) [1]. Настоящие Правила разработаны в развитие требований Общих правил взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств, с учетом специфических особенностей технологических процессов нефтеперерабатывающей отрасли и устанавливают требования, направленные на обеспечение промышленной безопасности, предупреждение аварий и несчастных случаев производственного травматизма. Правила распространяются на все действующие, проектируемые и реконструируемые нефтегазоперерабатывающие и нефтехимические производства.

Резюмируя вышесказанное, можно сказать, что сейчас особенно важным становится процесс оперативного удаления нефтяного разлива с поверхности воды и суши, а так же ликвидации его возгорания.

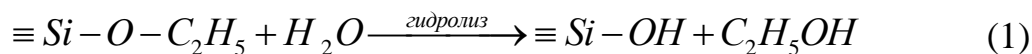
Перспективным и актуальным, на пути к решению данной проблемы встает вопрос поиска новых материалов, пригодных для изготовления сорбентов, предназначенных как для сбора нефти с поверхности воды при тушении, а также для очистки сточных промышленных вод.

На сегодняшний день к сорбентам продуктов нефтеразливов предъявляются ряд требований максимальной универсальности, прежде всего, это высокая эффективность; экологическая безопасность; сорбент должен быть термостойким при сборе нефтепродуктов в местах их возгорания; сорбент и средства пожаротушения не должны терять своей активности при одновременном их использовании. Кроме того, сорбент должен быть «плавающим», чтобы обеспечить возможность сбора и утилизации нефтепродуктов.

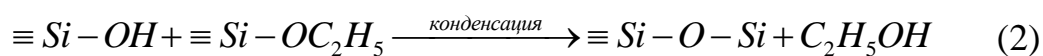
Для решения выше перечисленного за основу были взяты наноразмерные частицы $(\text{SiO}_2)_n$.

Существуют два основных способа получения кремнезема - это пирогенный способ и метод золь-гель синтеза (Штобера) [2,3]. Пирогенный способ обеспечивает получение кремнезема при очень высоких температурах, из-за высокой скорости реакции тетраэдры (SiO_4) расположены хаотично, т.е. кремнезем имеет аморфную структуру. Получаемые при пиролизном способе частицы сферической формы размером 7-40 нм, получаемый порошок имеет достаточно высокую удельную площадь поверхности (50-300 $\text{м}^2/\text{г}$) [4, 5]. Однако частицы пирогенного диоксида кремния практически не содержат гидроксильных групп на поверхности, что в контексте данной работы не приемлемо.

Поэтому для получения частиц аморфного кремнезема был использован метод Штобера. Процесс получения наночастиц начинается с гидролиза прекурсора, в нашем случае тетраэтоксисилана, приводящему к образованию силанольных групп (Si-OH) и спирта (уравнение 1):



В результате последующей поликонденсации продуктов гидролиза между собой и с негидролизованным этоксисиланом образуются силоксаны $(-\text{Si-O-Si}-)$ и выделяется этанол (уравнение 2):



В процессе формирования наночастиц за счет большого количества силоксановых мостиков в реакционной среде, образуя в растворе сначала золь, а затем гель, в котором молекулы растворителя заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами диоксида кремния. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что свойства синтезированных наночастиц по методу Штобера зависят от используемого катализатора, температуры и других условий протекания процесса. При варьировании перечисленных факторов подобраны условия

синтеза, обеспечивающие получение наночастиц кремнезема с заданными свойствами. В результате синтеза образуется пористый наноразмерный диоксид кремния, в порах которого заключен темплат. Далее темплат удалялся из диоксида кремния. Для удаления органического темплата применялось прокаливание полученного продукта в течение пяти часов в муфельной печи при температуре 400 °С. Согласно полученным результатам средний размер полученных наночастиц $(\text{SiO}_2)_n$ лежит в интервале от 75 до 90 нм. Данный размер частиц обеспечивает кремнезему седиментационную устойчивость, это особенно актуально для сорбентов нефтеразливов. Для определения аморфности образцов был проведен рентгенофазовый анализ (РФА). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре ДР-1 «РАДИАН» (CuK α -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Угловая характеристика рассеянных лучей определяется положением счетчика (в угловых единицах), а их интенсивность – скоростью счета (*импульс/с*). Размеры рабочих щелей составляли 0,25 мм. Съемка рентгеновского рассеяния проводилась при температуре 298,15K в диапазоне углов от 10 до 90° (2θ). Погрешность измерения углов составляет 0,2°. Полученные дифрактограммы сравнивались с базой данных PDF2 международного комитета JCPDS от 2004 года. Рентгенограммы синтезированных частиц, характеризовались наличием широкой полосы без мультиплетных пиков, подтверждая аморфную, не кристаллическую природу синтезированного наноразмерного диоксида кремния.

Опираясь на полученные сведения и результаты, можно утверждать, что синтезированный наноразмерный кремнезем обладает высокой сорбционной способностью по отношению к нефтепродуктам, обладает седиментативной устойчивостью в воде и водных растворах в течение длительного времени. По результатам проведенных испытаний качества пенообразователя (марка А), содержащего сорбент в лаборатории Ивановского химического завода ОАО «ИвХимпром», установлено, что присутствие наноразмерного диоксида кремния не оказывает влияния на огнетушащую способность и основные характеристики пенообразователя. При этом сорбционная емкость

нефтесорбента в присутствии пенообразователя возрастает, что позволяет использовать наноразмерного кремнезема в качестве сорбента нефти и нефтепродуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-43-03082 р_центр_а).

Список литературы

1. Правила промышленной безопасности для нефтеперерабатывающих производств: постановление от 29 мая 2003 г. № 44, зарегистрировано в Минюсте РФ 9 июня 2003 г. № 4660.
2. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range. *Colloid Interface Sci.*, 1968, v. 26, p. 62 – 69.
3. Ares J.R., Cuevas F., Percheron-Guegan A. Influence of thermal annealing on the hydrogenation properties of mechanically milled AB5-type alloys. *Materials Science and Engineering B*, 2004, v. 108, no. 1 – 2, p. 76 – 80.
4. Fajun Wang, Sheng Lei, Mingshan Xue, Junfei Ou, Wen Li. In situ separation and collection of oil from watersurface via a novel superoleophilic and superhydrophobic oil containment boom. *Langmuir*, 2014, v. 30 (5), p. 1281 – 1289. DOI: 10.1021/la403778e