**Еремин Иван Сергеевич. Разработка сорбирующего материала на основе растительного сырья: диссертация ... кандидата Технических наук: 03.02.08 / Еремин Иван Сергеевич;[Место защиты: ФГБОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»], 2018.- 133 с.**

Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

На правах рукописи

**ЕРЕМИН Иван Сергеевич РАЗРАБОТКА СОРБИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

03.02.08- Экология (в химии и нефтехимии)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор С.В. Мещеряков

Москва-2018

Введение 5

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 10

1. Основные причины разливов нефти и нефтепродуктов 10
2. [Методы ликвидации аварийных разливов нефти 12](#bookmark4)
3. [Сорбционные методы ликвидации разливов нефти 16](#bookmark7)
4. [Биомасса и продукты на ее основе 18](#bookmark9)
5. [Производство сахара 22](#bookmark11)
6. [Способы получения углеродных материалов 23](#bookmark13)
7. [Термическая активация 24](#bookmark15)
8. [Химическая обработка растительного сырья 30](#bookmark16)
9. [Использование СВЧ-излучения 33](#bookmark19)

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 39

1. Реактивы, используемые в работе 39
2. Объекты исследования 40
3. Сахарный тростник вида Saccharumofficinarum 40
4. [Методики испытаний 42](#bookmark24)
5. [Методика химической активации 42](#bookmark25)
6. [Методика термической активации 42](#bookmark29)
7. [Методика определения гранулометрического состава 43](#bookmark31)
8. [Методика определения массовой доли влаги 44](#bookmark33)
9. [Методика определения зольности 45](#bookmark35)
10. [Методика определения нефтеемкости 45](#bookmark37)
11. [Методика определения нефтеемкости на водной поверхности 46](#bookmark39)
12. [Методика определение плавучести 47](#bookmark41)
13. [Методика определения насыпной плотности 48](#bookmark42)
14. [Методика определения рН водной вытяжки 48](#bookmark45)
15. [Методика определения элементного состава 49](#bookmark47)
16. [Методика определения площади поверхности и пористости 50](#bookmark49)
17. [Методика обработки результатов площади удельной поверхности 51](#bookmark50)
18. [Методика определение адсорбции по метиленовому голубому 53](#bookmark53)
19. [Методика построения изотерм по метиленовому голубому 54](#bookmark55)
20. [Методика сканирующей электронной микроскопии 56](#bookmark57)

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 58

1. Исследование сорбирующей способности нативного ЖСТ 58
2. Фракционный состав нативного ЖСТ 58
3. [Определение влажности ЖСТ 59](#bookmark62)
4. [Определение нефтеемкости ЖСТ 59](#bookmark64)
5. [Определение плавучести и влагоемкости ЖСТ 60](#bookmark66)
6. [Определение нефтеемкости на водной поверхности нативного ЖСТ 62](#bookmark67)
7. [Обработка реактивами ЖСТ 63](#bookmark69)
8. [Оценка нефтеемкости модифицированного материала 64](#bookmark72)
9. [Элементный состав ЖСТ 69](#bookmark73)
10. [Нефтеемкость модифицированных ЖСТ 71](#bookmark77)
11. Нефтеемкость карбонизированного жома сахарного тростника на водной поверхности 75
12. [Определение насыпной плотности ЖСТ-3 76](#bookmark80)
13. [Электронно-микроскопическое исследование образцов ЖСТ 77](#bookmark82)
14. [Исследование степени адсорбции МС 86](#bookmark83)
15. [Степень адсорбции азота 90](#bookmark86)

[ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СМ И](#bookmark87) [РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ, ХРАНЕНИЮ И УТИЛИЗАЦИИ](#bookmark87) 97

1. [1. Рекомендация по технике применения ЖСТ-3 101](#bookmark88)
   1. [Условия, способы нанесения и сбора сорбента для водной и твердой поверхности 101](#bookmark91)
   2. [Способы извлечения нефтепродуктов из отработанного сорбента 105](#bookmark93)
   3. [Сравнение полученного сорбирующего материала с промышленными](#bookmark95)

[образцами 107](#bookmark97)

[ЗАКЛЮЧЕНИЕ 112](#bookmark98)

114

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ](#bookmark100)

**Обозначения и сокращения**

ЖСТ - жом сахарного тростника

СТ - сахарный тростник

СМ - сорбирующий материал

АРН - аварийный разлив нефти

ЛАРН - ликвидация аварийных разливов нефти

НП - нефтепродукт

ПАВ - поверхностно-активные вещества

КЮ - Камыш южный

УВ - углеводород

МС - метиленовый синий

СВЧ - сверхвысокочастотное излучение

БАК - бактериальный активный компонент

СИЗ - средство индивидуальной защиты

ПДК - предельно допустима концентрация

ГН - гигиенический норматив

**Введение**

Состояние окружающей среды затрагивает экономические и социальные стороны жизни современного общества. Развитие экономики страны во многом должно определяться гармоничным взаимодействием промышленности с окружающей нас природной средой. Сегодня особенно актуальны вопросы охраны окружающей среды для отраслей нефтегазовой промышленности. Предприятия нефтегазового комплекса оказывают серьезное воздействие на окружающую среду. Это происходит практически на всех этапах производственных работ: разведке, добыче, транспортировке, переработке и хранении нефти и газа. Особую опасность, как для человека, так и для окружающей среды представляет попадание нефти и нефтепродуктов в водные и почвенные объекты в результате аварийных разливов. Ежегодно в мире происходят утечки нефти в больших объемах [1]. В этой связи создание методов, технологий и материалов для их сбора и обезвреживания разливов нефти, а также разработка природоохранных технологий на их основе является крайне актуальной задачей.

Оценить полный масштаб загрязнений достаточно трудно, так как информация об аварийных происшествиях и порывах на трубопроводах добывающих компаний практически отсутствуют в публично доступных материалах. Ежегодно в РФ в окружающую среду попадает около 5 000 000 т нефти [2-4].Если сравнивать событие в Мексиканском заливе при аварии на нефтедобывающей платформе Deepwater Horizon в апреле 2010 года, то в акваторию залива попало около 700 тыс. т нефти [5].

Существует множество различных методов и технологий по ЛАРН, но ни один из них не является универсальным. Среди них весьма важную роль играют сорбционные методы.

В качестве нефтяных сорбентов используют различные материалы: природные, синтетические, органические, неорганические, минеральные и др.[6].

Особую актуальность приобретают работы, изучающие способы получения сорбирующих материалов (СМ) на основе дешевых и доступных отходов сельскохозяйственных производств таких как: скорлупа орехов, рисовая шелуха, лузга гречихи, жомы и т.д. при производстве масел и сахаров. Анализ литературных источников показал, что для получения СМ вовлекается все новые и новые объекты исследования. Особенно актуальным представляется использование жома сахарного тростника (ЖСТ) в качестве сырья для получения СМ. Сахарный тростник и продукты его переработки интересно рассматривать в качестве наиболее перспективного сырья для получения углеродных материалов [7]. Подобные материалы обладают пористой структурой и могут использоваться в качестве сорбирующих материалов при ЛАРН [8].

Данная работа была выполнена в рамках договора о содружестве с Вьетнамский университетом нефти и газа, который предоставил отходы сахарной промышленности в виде ЖСТ, который и стал объектом исследования для получения на его основе СМ.

**Целью диссертационной работы** являлось разработка способа получения СМ на основе растительного сырья и изучение их физико-химических свойств. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

* Разработать способ последовательной карбонизации сырья с целью получения СМ обладающими селективностью к различным классам углеводородов, включающий в себя химическую, термическую и СВЧ обработку.
* Провести исследование физико-химических свойств и определить эффективность полученных материалов.
* Провести сравнительный анализ полученных СМ с промышленными образцами, широко применяемых при ликвидации аварийных разливов нефти (ЛАРН).
* Разработать технологическую схему получения СМ на основе ЖСТ.

**Научная новизна** работы определяется следующим:

* Разработана технология получения СМ, аналога активированных углей, из отходов сахарной промышленности для очистки поверхности воды и почвы от нефтезагрязнений.
* Экспериментально доказана возможность увеличения основных характеристик полученных образцов сорбентов, таких как: площадь удельной поверхности, пористость, нефтеемкость, за счет последовательной их активации химическим и физическим методами.
* Впервые приведены исследования, показывающие структурные изменения сорбента на каждом этапе модификации с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).
* Показано влияние СВЧ излучения при реализации сушки испытуемого модифицированного образца на его основные свойства: площадь удельной поверхности, пористость, нефтеемкость.

Практическая значимость работы

* Эффективность полученных СМ из отходов СТ была испытана и оценена на нефтезагрязненных почвах и водных поверхностях, в условиях жаркого климата Вьетнама в рамках договора о содружестве между РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина и Вьетнамским университетом нефти и газа.
* Разработанная технологическая схема получения СМ была предложена и принята Вьетнамской стороной для разработки опытно-промышленной установки для производства СМ из ЖСТ.
* Результаты исследований по многостадийной модификации структуры получаемого СМ из ЖСТ и методы анализа с привлечением СЭМ, рекомендованы использовать в программах учебных дисциплин бакалавров, магистров, а также курсов повышении квалификации специалистов нефтегазовой отрасли.

Работа выполнена на кафедре промышленной экологии Российского государственного университета нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина при финансовой поддержке Фонда «Национальный центр экологического менеджмента и чистого производства для нефтегазовой промышленности» (2014-2017 годы).

**Апробация работы.**

Основные результаты исследований докладывались на:

* IX Международной научно - практической конференции молодых ученых, посвященной году экологии в России 2017;
* XI Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России» 8-10 февраля 2016 г.;
* 69-ой Международной молодежной конференции «Нефть и Газ-2014»;
* IV Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды», г. Чебоксары 21-22 ноябрь 2014 г.;
* конференции молодых ученых, специалистов и студентов «Молодежь. Наука. Инновации», г. Грозный, ГГНТУ им. академика М.Д. Миллионщикова, 24-26 октября 2014 г.;
* юбилейной десятой Всероссийской конференции молодых ученых, специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности», 2013 г;

Результаты исследования были доложены на кафедре теоретической прикладной химии биолого-химическом факультете Московского Г осударственного Областного Университета.

**Публикации**. По теме диссертационной работы опубликовано 9 работ, из них 3 статьи в журналах, рекомендуемых экспертным советом ВАК, и 6 статей в сборниках статей международных и всероссийских конференций.

**Личный вклад автора заключался в:**

* в анализе и обобщении информационной базы, посвященной основным проблемам ликвидации аварийных разливов нефти, выбору технологий и способов решений данных проблем;
* в проведении лабораторных испытаний при создании нового материала на основе жома сахарного тростника. В изучение полученных новых материалов стандартными методами анализа.
* в подготовке научных докладов и выступлений на научно-практических конференциях, а также публикаций по выполненной диссертационной работе;

**Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и одного приложения. Диссертация выполнена на 133 страницах и содержит 17 таблиц, 51 рисунков. Библиографический список цитируемой литературы содержит 182 наименования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Анализ экспериментальных и литературных данных позволяют заявлять о том, что применение в данной работе химического и термического способа активации были существенно изменены и адаптированы для решения практической задачи развития и регулирования пористой структуры в полученных углеродных материалах. Изменение обычного подхода заключалось в использовании СВЧ-излучения на стадии промыва углеродного материала после химической активации и карбонизации. Использование подобного подхода, позволило сохранить исходную структуру поверхности ЖСТ, а также усилить ее. По результатам исследований разработан новый сорбирующий материал для ЛАРН. Можно заключить, что:

1. Получены модифицированные адсорбционные материалы на основе отхода переработки сельскохозяйственного сырья, путем многостадийной обработки материала кислотами и щелочами с последующей термической активацией при 600 0С. Изучены адсорбционные свойства по отношению к различным классам углеводородов. Определено, что наиболее эффективным адсорбционным материалом по отношению к нефти является отход - ЖСТ, модифицированный 10%-ым раствором ортофосфорной кислоты. Зафиксировано увеличение нефтеемкости в 2 раза до 4,5 г/г за счет использования термохимической активации.
2. Предложены способы модификации полученных СМ на основе ЖСТ, путем их промыва и сушке с помощью СВЧ-излучения. Зафиксировано увеличение таких показателей, как нефтеемкость. Максимально полученное значение по нефти составило 8,8 г/г. Также зафиксировано увеличение такого показателя как площадь удельной поверхности, достигнув значений в 700-1000

л

м /г, что сравнимы с данными по БАУ.

1. Предложен вариант технологической схемы получения СМ на основе ЖСТ.
2. Разработаны рекомендации по хранению, использованию и утилизации полученных СМ на основе ЖСТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anderson Ch., LaBelle R. Update of Comparative Occurrence Rates for Offshore Oil Spills// Spill Science & Technology Bulletin, Vol. 6, No. 5/6, pp. 303­321, 2000
2. И.П.Блоков, Гринпис Росси Краткий обзор о порывах нефтепроводов и объемах разливов нефти в России, с.12. Режим доступа - [http://www.greenpeace.org/russia/Global/russia/report/Arctic-oil/Oil spills.pdf](http://www.greenpeace.org/russia/Global/russia/report/Arctic-oil/Oil_spills.pdf) дата обращения [10.02.2017].
3. Углеводородные проекты на российском Арктическом шельфе: инвестиционные риски. Режим доступа - URL:

[http://www. greenpeace. org/russia/Global/russia/report/Arctic­oil/ArcticSave Russian 26 apr.pdf.](http://www.greenpeace.org/russia/Global/russia/report/Arctic-oil/ArcticSave_Russian_26_apr.pdf) Дата обращения [10.02.2017].

1. Разливы нефти. Проблемы связанные с ликвидацией последствий разливов нефти в арктических морях.

[http://new.wwf.ru/upload/iblock/011/arctic oil.pdf](http://new.wwf.ru/upload/iblock/011/arctic_oil.pdf) Дата обращения [10.02.2017].

1. Roger Revelle. Troubled waters of the Gulf of Mexico // Oceanography. 2011. - V. 24(2). - P. 200-211
2. Е.Е. Сироткина Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов// Л.Ю. Новоселова Химия в интересах устойчивого развития 13-(2005) 359-377, с. 359.
3. Патин С.А. Нефтяные разливы и их воздействия на морскую среду и биоресурсы. - М.: Изд-во ВНИРО, 2008. - 508 с
4. Чеснокова, Н.В Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы // Н.М. Микова , И.П. Иванов , Б.Н. Кузнецова Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1 (2014 7) 42-53
5. Осокин, В.М. Исследования по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки воды// В.А.Сомин Ползуновский вестник, №1, 2013. С. 280-282.
6. Мерициди, И.А. Техника и технологии локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. // Справочник Авторы: Под редакцией Год издания: 2008 Объем: 820 с.
7. Торговое представительство Российской Федерации в Республике Куба Годовой обзор состояния экономики и основных направлений внешнеэкономической деятельности Республики Куба в 2015 году (г. Гавана 2016 г.). [http://91.206.121.217/TpApi/Upload/4c5ffebc-5774-45fd-9f7f-](http://91.206.121.217/TpApi/Upload/4c5ffebc-5774-45fd-9f7f-3d51bd7a3b30/Economics_Cuba_2015.pdf)

[3d51bd7a3b30/Economics Cuba 2015.pdf](http://91.206.121.217/TpApi/Upload/4c5ffebc-5774-45fd-9f7f-3d51bd7a3b30/Economics_Cuba_2015.pdf) Дата обращения [10.02.2017].

1. Мертин, Э.В. Получение и свойства технической целлюлозы при переработке отходов сахарного тростника //А.В. Вураско, Б.Н. Дрикер, А.Р. Минакова УГЛТУ, Екатеринбург. УДК 676.1.022.1:668.743.54
2. Российское энергетическое агентство. Биоэнергетика России в XXI ВЕКЕ, стр. 35.<http://www.infobio.ru/sites/default/files/bioenergy.pdf>Дата обращения [10.02.2017].
3. . Крамарев, С. М. Кремний и защита растений от стресса: теория, практика, перспективы [Текст] / С. М. Кра- марев, С. П. Полянчиков, А. И. Ковбель // Quantum. - Ре- жим доступа: [http://quantum.ua/ru/articles/art 06.pdf](http://quantum.ua/ru/articles/art_06.pdf)
4. Становой В.В. и др. Система моделирования разливов нефти в ледовитых морях. // Проблемы Арктики и Антарктики, № 77, 2007.
5. Смоленцев, Д.С. Технология ликвидации аварийных проливов нефти// Кайзер Ю.Ф. Сибирский федеральный университет. УДК 665.6
6. Шамраев, А.В. Влияние нефти и нефтепродуктов на различные компоненты окружающей среды Шорина Т.С. Вестник ОГУ №6(100)/июнь 2009 УДК 504.5:628.4.047, с.642
7. Осложнения и аварии при строительстве нефтяных и газовых скважин [Текст] : учеб. пособие / С. В. Каменских [и др.]. - Ухта : УГТУ, 2014. - 231 с.: ил.
8. О. А. Щепетов, Системная классификация аварий в бурении, Вестн. Астрахан. гос. техн. ун-та. Сер. управление, вычисл. техн. информ., 2009, номер 2, 36-42
9. М.Н. Мансуров, Планирование операций по рпедупреждению и ликвидации разливов нефти для Приразломного нефтяного месторождения// Маричев, И.М, Ефремкин, Арктика: экология и экономика № 2, 2011. с. 36.
10. Управление по надзору за общепромышленными опасными объектами, отдел по надзор за объектами нефтегазодобычи и магистрального трубопровода транспорта, Аварийность в нефтяной и газовой промышленности// Госгортехнадзор России №5(20) 2005//

[https://ib.safety.ru/assets/pdf/Bull 20/Bull 20 2-16.pdf](https://ib.safety.ru/assets/pdf/Bull_20/Bull_20_2-16.pdf) Дата обращения

[10.02.2017].

1. Шамраев, А.В Влияние нефти и нефтепродуктов на различные компоненты окружающей среды// Вестник Оренбургского Государственного университета, №6, 2009, стр. 642-645.
2. Яцуков, Г.В. обеспечение экологической безопасности при организации работ по ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов// Стрельников В.В., Зайцев С.В., Матюшин ДА..

Наука.Техника.Технологии(Политехнический вестник), №4, 2014, стр.133-144.