

## **ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ ЛЬНЯНОЙ КОСТРЫ НА ПОКАЗАТЕЛИ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ В ОТНОШЕНИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

### **INVESTIGATION INFLUENCE OF STRUCTURAL MODIFICATION FOR FLAX SHIVES TO CHANGE INDICATORS CHARACTERISING THE SORPTION CAPACITY TO PETROLEUM PRODUCTS**

С.В. Алеева, О.В. Лепилова  
S.V. Aleeva, O.V. Lepilova

Институт химии растворов имени Г.А. Крестова Российской академии наук, (г. Иваново)  
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, (Ivanovo)  
E-mail sva@isc-ras.ru

Получены образцы модифицированной льняной костры с применением методов щелочного гидролиза, эмульсирования препаратом на основе алкилароматических углеводородов и прививки олигомеров полиуретановой дисперсии. Оценено влияние условий модификации на изменение способности костры к сорбционному связыванию маловязких видов транспортного топлива. Определены показатели водопоглощения и плавучести, характеризующие применимость материалов для очистки водных сред. Выявлены условия для получения совокупности показателей качества экспериментальных образцов, превышающих уровень эффективности промышленно выпускаемого нефтесорбента на основе торфа.

**Ключевые слова:** льняная костра, химическая модификация, гидрофобизация, нефтеемкость, водопоглощение, плавучесть.

The methods of alkaline hydrolysis, emulsifying by preparation on the basis of alkylaromatic hydrocarbons and grafting of oligomers using the polyurethane dispersion were used to preparation of modified flax shive samples. The effect of modification conditions to the change of adsorption ability shives to binding of low-viscosity types transport fuel was estimated. The indicators of water absorption and buoyancy that characterizes the applicability of the material for aqueous cleaning media were identified. The conditions for obtaining of the experimental samples characterizing high level of quality indicators that exceeding the efficiency of commercially produced oil sorbent based on peat were revealed.

**Keywords:** flax shives, chemical modification, hydrophobization, oil capacities, water absorption, buoyancy.

В свете экологических вызовов современного технического развития общества одной из приоритетных задач является устранение загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами на всех этапах от добычи и транспортировки природного сырья до производства и применения продуктов нефтехимии. Одним из мировых трендов совершенствования природоохранных мероприятий является комплексное решение задач по расширению использования отходов производства в качестве эффективных средств связывания вредных веществ [1]. Экономически оправдано создание сети регионального производства природных сорбентов для местного их применения с минимизацией затрат на их транспортировку и регенерацию. Для получения нефтесорбентов рекомендуется, в частности, использование соломы ячменя [2], коры лиственницы [3], опилок ясеня [4] и др. растительных отходов. Перспективным видом сырья могут стать отходы льнопереработки и, прежде всего, древесная часть льняного стебля – костра, количество которой в 2,5-3 раза превышает выход волокнистого сырья.

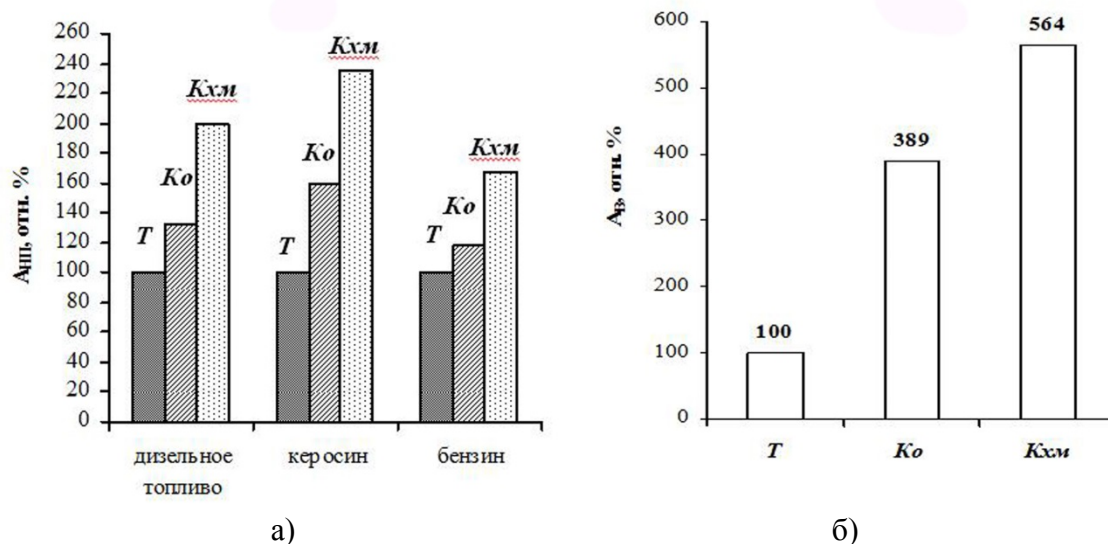
В своих исследованиях мы опираемся на сведения об эффектах блокирования внутреннего объема льноматериалов жиро-восковыми примесями и желируемыми биополимерами [5], о возможностях дифференцированной оценки и целенаправленного регулирования вклада субмикроскопических и мезопоровых пространств в развитие удельной поверхности [6,7]. Обоснованы технологические подходы к реализации селективных методов воздействия на фибриллярную целлюлозу, разветвленные гликаны и сетчатые структуры лигниновых одревеснений для усиления физической адсорбции и хемосорбционного связывания

ионов металлов и органических поллютантов [8-13], а также к получению льносодержащих композитных сорбентов [14,15].

Предпосылки применения костры для получения нефтесорбентов связаны с особенностями строения проводящих тканей стебля – ксилемы, которая образует сплошной мощный (~ 80 мас. %) слой, сформированный продольными рядами полых трахеальных элементов с радиальным размером от 15 до 30 мкм, что предопределяет наличие развитой внутренней поверхности. Клеточные стенки льняной ксилемы сильно лигнифицированы. К моменту созревания льна лигнин образует сплошной каркас, предупреждающий набухание целлюлозного компонента при постоянном контакте с почвенной влагой в процессе онтогенеза растения. Это обстоятельство должно было бы позитивно отражаться на конкурентном нефте- и водопоглощении в сравнении, например, с льноволокнистыми отходами. Тем не менее, как показано [16], сорбционное поглощение нефтепродуктов льняной кострой в 1,2 раза уступает емкости льноволокнистых угаров. Возможной причиной пониженного уровня нефтеемкости костры является блокирование поровой структуры ксилемы продуктами мацерации паренхимных тканей, окружающих лубяные пучки, в процессах росяной мочки льняной соломы. Показано [17], что после лугового расстила содержание полиуронидов в костре повышается с 3,6 до 7,6 масс.%, что сопровождается снижением показателя площади удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) с 36 до 33,1 м<sup>2</sup>/г. Удаление слабосвязанных полиуглеводов, например, при обработке костры слабокислыми растворами приводит к повышению  $S_{уд}$  в 1,17 раза.

В работе осуществлен сопоставительный анализ эффективности применения различных вариантов модификации льняной костры с целью создания ассортиментной линейки нефтесорбентов для удаления загрязнений с твердых поверхностей и водной глади. Предварительно техническую льняную костру подвергали механическому измельчению на установке гильотинного типа до размера частиц 1...5 мм (образец  $K_0$ ). Качество анализируемой совокупности полученных объектов оценивали по трем основным технологическим показателям нефтесорбентов для очистки водных сред: нефтеемкость, водопоглощение и плавучесть. Уровень сорбционных свойств экспериментальных образцов по вышеуказанным характеристикам сопоставлен с эффективностью промышленно выпускаемого сорбента на основе торфа из ассортимента ООО «Росгео» г. Иваново (образец  $T$ ). Показатели влагопоглощения и нефтеемкости льняных материалов выражены в относительных единицах, принимая за 100% уровень сорбционной способности образца  $T$  для соответствующего вида сорбируемого вещества.

Данные рис. 1а свидетельствуют, что льняная костра даже в исходном виде по сорбции низковязких нефтепродуктов ( $A_{нп}$ , отн. %) в 1,2-1,6 раза превышает поглотительную способность сорбента на основе торфа. Проведение химической обработки, в частности, традиционной щелочной варки, позволяет существенно повысить нефтеемкость льняного сорбента (образец  $K_{хм}$ ) благодаря развитию внутренней удельной поверхности льняной костры. Регистрируемая величина  $A_{нп}$  в зависимости от вида поглощаемого нефтепродукта в 1,4...1,5 раза выше нефтеемкости исходной костры и в 1,3...1,7 раза превышает базовый уровень образца  $T$ .



**Рис. 1.** Уровень сорбционной способности в отношении нефтепродуктов (а) и водопоглощение (б) для анализируемых образцов

Химически модифицированная льняная костра может найти эффективное применение для удаления загрязнений с твердых поверхностей, таких как асфальтовое, бетонное покрытия и другие. Вместе с тем для сорбентов, ориентированных на удаление нефтяных загрязнений из водной сред, в том числе из стоков, важным критерием является уровень влагоемкости, которая негативно отражается на полноте сбора нефтепродуктов.

Данные рис. 1б демонстрируют, что, величина влагоемкости ( $A_B$ , отн. %) субстрата  $K_0$  практически в 4 раза превышает уровень для образца сравнения  $T$ . Химическая модификация льняной костры обеспечивает повышение доступности гидрофильных группировок в результате развития порового пространства, а также увеличение их количества в результате гидролитической деструкции целлюлозы и лигнина. Это приводит к существенному приросту показателя  $A_B$ : количество сорбируемой влаги образцом  $K_{ХМ}$  повышается в 1,45 раза.

Эффективным вариантом снижения водопоглощения льняного субстрата является его гидрофобизация реагентами различной природы. Для обработки льняной костры использованы два типа гидрофобизации: эмульсирование препаратом на основе алкилароматических углеводородов (образец  $K_{Г1}$ ) и прививка полиуретановой дисперсии (образец  $K_{Г2}$ ). Эффективность методов представлена на рис. 2 по показателям водопоглощения и нефтеемкости.

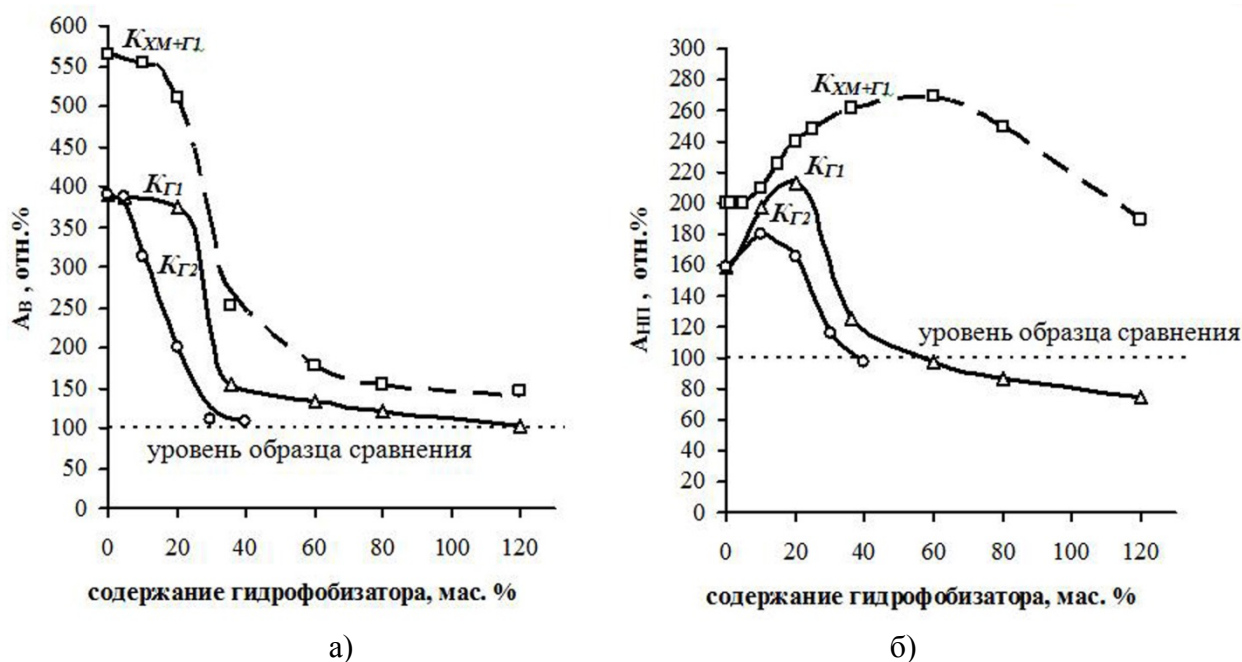


Рис. 2. Концентрационная зависимость изменения влагоемкости (а) и сорбционного поглощения керосина (б) модифицированных образцов костры

Сравнение влагоемкости образцов модифицированной костры  $K_{Г1}$  и  $K_{Г2}$  (рис. 2а) показало, что при введении алкилароматических углеводородов в структуру льняного сорбента в количестве до 20 мас.%, величина водопоглощения образца практически не меняется относительно ее исходного уровня. Интенсивное снижение влагоемкости наблюдается при увеличении количества гидрофобизатора до 40 мас.%. Дальнейшее наращивание его массовой доли в структуре субстрата сопровождается затухающим эффектом с выходом на базовый уровень образца сравнения  $T$ . Образец  $K_{Г2}$  по степени снижения влагоемкости существенно превосходит аналог  $K_{Г1}$ . Выход на участок интенсивного снижения гидрофильности сорбента  $K_{Г2}$  наблюдается значительно раньше – в области концентраций от 5 мас. %. При содержании гидрофобной добавки на уровне 20 мас. % различия достигают двукратной величины. При введении в костру 40 мас. % гидрофобизатора достигаемый уровень  $A_B$  сопоставим со значениями для сорбента из торфа. Вместе с тем экстремальный вид зависимостей изменения нефтеемкости (рис. 2б) и положение экстремума демонстрируют, что концентрационный диапазон эффективной гидрофобизации исходной костры практически нивелирует ее преимущества перед торфяным сорбентом.

Кривые для образца  $K_{ХМ+Г1}$  демонстрируют изменение сорбционной селективности образца, подвергнутого комбинированному способу щелочной варки с последующей эмульсионной гидрофобизацией. Нетрудно видеть, что повышенный уровень влагоемкости химически модифицированного субстрата можно подавить при концентрации гидрофобизатора 120 мас.%. Оптимум по нефтеемкости приходится на 60 мас.%. Очевидно, образование полислоев препарата  $K_{Г1}$  приводит к заполнению внутреннего порового объема сорбента, который потенциально мог бы обеспечивать поглощение нефтепродуктов. Сорбент  $K_{Г2}$  уступает образцу  $K_{Г1}$  по уровню сорбции нефтепродукта, что, вероятно, связано с частичным блокированием поровой системы растительного субстрата прививаемыми олигомерами полиуретановой эмульсии. Этот вариант гидрофобизации оказался малоэффективным и при обработке химически модифицированной костры.

По итогам данного этапа можно рекомендовать комбинированный вариант химической модификации и эмульсионной гидрофобизации для получения нефтесорбентов, пригодных для сбора загрязнений с грунтовых поверхностей, в том числе в заболоченной местности, а также для извлечения нефтепродуктов из водных стоков. При 60%-ном нанесении гидрофобизатора сорбцию керосина удастся повысить в 1,35 раза относительно уровня

негидрофобизированного субстрата, превышая уровень нефтеемкости для образца сравнения (торф) в 2,7 раза.

При ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности водоемов важнейшей характеристикой сорбентов является плавучесть – способность длительное время удерживаться на плаву. Минимальный уровень показателя составляет 72 часа. Результаты оценки флотационных свойств материалов суммированы на рис. 3.

Учитывая более высокую плотность льняной костры ( $1,3...1,5 \text{ г/см}^3$ ) относительно воды, ожидаемо, что растительный образец будет погружаться на дно емкости. Однако за счет присутствия заземленного воздуха в поровом пространстве исходный образец  $K_0$  способен удерживаться на плаву около 2 часов. Спустя указанный период вода постепенно вытесняет воздух из пор субстрата и наблюдается оседание биомассы на дно емкости. Через 72 часа объем осажженной массы исходной костры достигает 80 %. То есть величина показателя плавучести составляет лишь 20 % (по количеству не осажженной фракции).

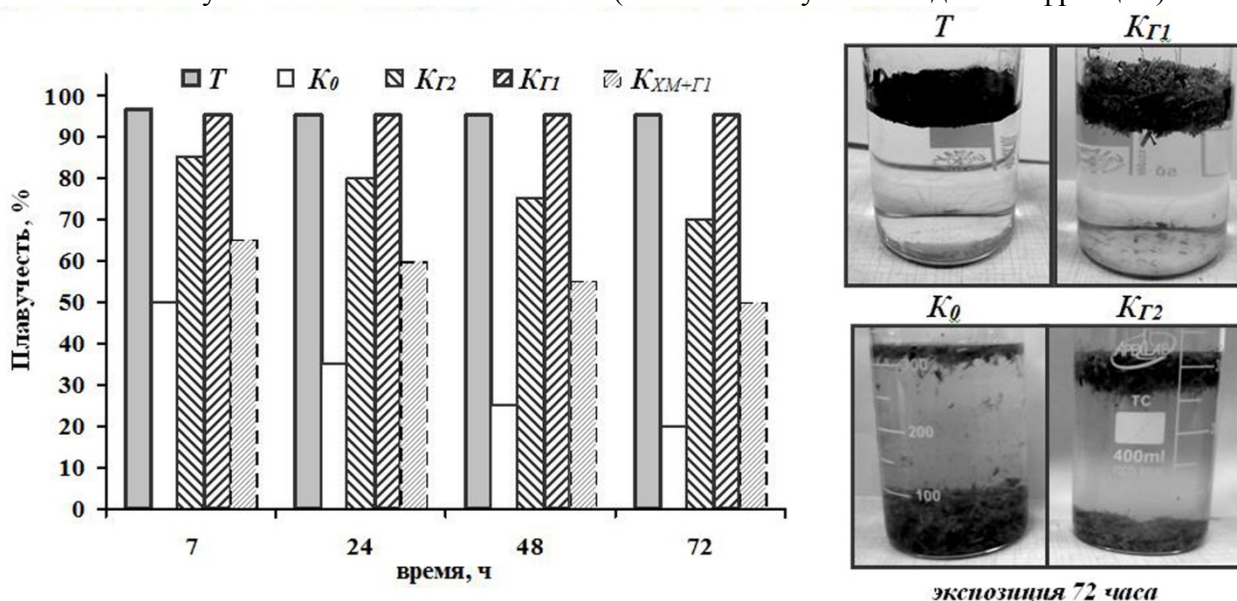


Рис. 3. Исследование плавучести экспериментальных образцов в воде (температура выдержки  $22^\circ\text{C}$ ; толщина слоя сорбента 20 мм)

Гидрофобизирующая обработка позволяет замедлить осаждение субстрата в воде. Для образца  $K_{Г2}$  с оптимальным содержанием гидрофобизатора количество осажженной массы костры через 72 часа снижается в 2,7 раза. Лишь 25 % фракции остается на плаву. Флотационная способность образца  $K_{ХМ+Г1}$ , к сожалению, оказалась недостаточной. В течение рабочей смены количество погруженной фракции составляет около 25 %, а спустя 72 ч на плаву остается лишь 50 % субстрата.

Высокими флотационными свойствами, сопоставимыми с образцом T, обладает образец  $K_{Г1}$  при введении 30 мас. % углеводородного гидрофобизатора. Нетрудно видеть, что данный субстрат практически полностью удерживается на плаву в течение требуемых 72 часов. Улучшение всей совокупности функциональных свойств модифицированного образца  $K_{Г1}$ , включая плавучесть, нефтеемкость и гидрофобность, открывает широкие перспективы для его эффективного применения в процессах сбора нефтяных загрязнений с водной поверхности.

Важное практическое значение для анализируемых образцов льняных сорбентов имеют исследования их поведения при введении в гетерофазную систему воды и нефтепродуктов. Результаты оценки представлены на рис. 4. Приготовленная для анализа жидкофазная смесь, благодаря существенным различиям плотностей нефтепродукта (керосин) и воды, представляет собой систему с визуально регистрируемой границей разделения фаз. В нижнем слое смеси располагается вода, над ней – слой нефтепродукта.

При внесении в систему сорбента происходит первоначальный контакт материала с фазой нефтепродукта с последующим погружением его на границу раздела фаз.

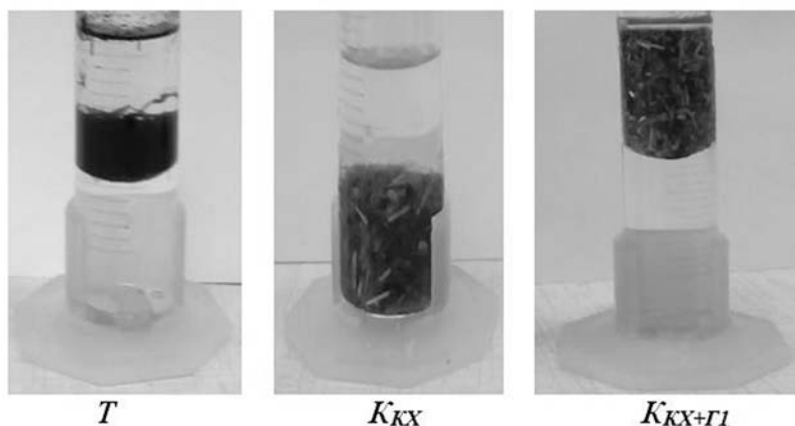


Рис. 4. Плаваемость в гетерофазной смеси воды и нефтепродукта (соотношение 1:1) для анализируемых образцов

В образце химически модифицированной костры  $K_{KX}$ , обладающем высокой гидрофильностью, по истечении контрольного промежутка времени (72 ч) происходит вытеснение защемленного воздуха водой, в результате чего материал погружается на дно цилиндра.

Иное поведение характерно для образца  $K_{KX+GI}$  с содержанием гидрофобизатора 60 мас.%. Так же, как и в случае образца сравнения  $T$ , в течение всего промежутка времени субстрат остается на границе раздела фаз между керосином и водой без проникновения в водную фазу. Очевидно, поровая система материала, обладающего повышенной способностью к сорбции нефтепродукта, заполняется органическим компонентом смеси. Поскольку защемленный в структуре материала воздух практически не растворяется в керосине, костра остается легче воды и сохраняет свою плавучесть. Следовательно, развитие внутренней поверхности субстрата с целью увеличения его способности к поглощению нефтепродуктов не является препятствием для обеспечения требуемого уровня его плавучести. Важно в процессе химической модификации не увеличивать содержание в биополимерных компонентах гидрофильно гидратируемых группировок. Соблюдение данного требования обеспечивают методы регулируемого биокатализируемого воздействия, которые позволяют избирательно ограничить разрушаемые компоненты биополимерной системы с полным удалением продуктов гидролиза из обрабатываемого материала.

Таким образом, на основании сопоставительного анализа совокупности показателей качества льняных материалов осуществлен научно-обоснованный отбор вариантов их модификации с учетом области применения получаемого сорбента. Химически модифицированная костра может найти применение для удаления углеводородных загрязнений с твердых сухих поверхностей, таких как асфальтовые покрытия. При получении нефтесорбентов для очистки грунтовых поверхностей или водных стоков и водных стоков эффективен вариант комбинированной химической активации и лиофобизации льняной костры с содержанием 60 мас. % гидрофобной добавки. Режим гидрофобизации льняной костры с нанесением 30 мас.% алкилароматических углеводородов может быть востребован для получения плавучих сорбентов для сбора нефтепродуктов с водных поверхностей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Febrianto J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies // J. Hazardous Materials. 2009. № 162. С. 616–645.
2. Hussein M. et al. Availability of barley straw application on oil spill clean up // Intern. J. Environ. Sci. Technol. 2009. V. 6. N 1. P. 123-130.



3. Семенович А.В. и др. Сбор проливов нефтепродуктов модифицированной корой хвойных пород // Химия растительного сырья. 2008. № 2. С. 113-117.
4. Denisova T.R. et al. The influence of ash tree sawdust acid treatment on the removal of crude oil from water surfaces // Res. J. Pharmac. Biol. Chem. Sciences. 2016. V. 7. N 5. P. 1742-1750.
5. Алеева С.В., Кокшаров С.А. Исследование и описание изменения капиллярности льняной ткани в условиях ферментативной обработки // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. № 3. С. 91-95.
6. Алеева С.В., Лепилова О.В., Курзанова П.Ю. и др. Специфика изменения сорбционной способности льноволокна при регулируемой биокатализируемой деструкции нейтральных полиуглеводов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. № 2. С. 80-85.
7. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. Технологические подходы к биомодификации структуры льняного волокна для получения сорбционных материалов // Изв. вузов. Технология текст. пром-сти. 2017. № 1. С. 319-324.
8. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the process of its preparation for spinning // Autex Research Journal. 2015. V. 15. N 3. P. 215-225.
9. Алеева С.В., Кокшаров С.А. Оценка гигроскопических и теплофизических свойств льняных полотен с новыми эффектами ворсовой фактуры // Изв. вузов. Технология текст. пром-сти. 2015. № 5. С. 43-48.
10. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Description of adsorption interactions of lead ions with functional groups of pectin-containing substances // Journal of Molecular Liquids. 2019. V. 283. P. 606-616.
11. Алеева С.В., Чистякова Г.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. Влияние состояния карбоксильных групп пектина на сорбционное связывание ионов меди // Журнал физ. химии. 2018. Т. 92. № 8. С. 1308-1315.
12. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. Биохимические методы развития удельной поверхности льняных материалов для получения сорбентов и демпфирующих материалов // Изв. вузов. Технология текст. пром-сти. 2018. № 4. С. 89-95.
13. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Biomodification of flax fibrous materials for increase of sorption to organic compounds // International Journal of Chemical Engineering. 2019. ID 4137593. P. 1-11.
14. Лепилова О.В., Кокшаров С.А., Алеева С.В. Роль пектиновых веществ в структурной организации гибридного сорбента льноволокно-монтмориллонит // Журнал прикл. химии. 2018. Т. 91. № 1. С. 68-73.
15. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Preparation of hybrid polymer-inorganic chelators based on pectin and montmorillonite // Key Engineering Materials. 2019. V. 816. P. 333-338.
16. Шайхиев И.Г. и др. Отходы переработки льна в качестве сорбентов нефтепродуктов. Определение нефтеемкости // Вестник Башкирского ун-та. 2010. Т. 15. № 2. С. 304-306.
17. Кокшаров С.А. Применение модифицированной льняной костры для усиления динамических свойств вязкоупругих демпфирующих материалов // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). 2018. № 1-1. С. 169-174.