

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЬНЯНЫХ НЕФТЕСОРБЕНТОВ С СУЩЕСТВУЮЩИМИ АНАЛОГАМИ

ANALYSIS OF TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF FLAX OIL SORBENTS IN COMPARISON WITH EXISTING ANALOGUES

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

В статье обсуждаются результаты оценки конкурентных преимуществ создаваемой специализированной группы льняных нефтесорбентов в сравнении с аналогами, получаемыми из природного органического или органоминерального сырья. Показано, что реализация адаптированных технологических приемов модификации льняной костры позволяет получать препараты с высокой сорбционной емкостью, которая превосходит в 1,5-4,5 раза отечественные природные сорбенты среднего ценового диапазона, при меньшей в 2,5-4 раза их стоимости относительно зарубежных аналогов.

Ключевые слова: льняная костра, нефтеемкость, водопоглощение, плавучесть, конкурентоспособность.

The results of investigation the competitive advantages for the created specialized group of flax oil sorbents in comparison with analogues produced from natural organic or organomineral raw materials were presented in this paper. It is shown that the realization of adapted technological modification methods for flax shives allows obtaining the preparations with a high sorption capacity, which is 1,5-4,5 times higher than for the domestic natural sorbents having the average price range, and their cost a lower to 2,5-4 times than the foreign analogues.

Keywords: flax shives, oil capacities, water absorption, buoyancy, competitiveness.

Природные сорбенты являются наиболее перспективным видом материалов для ликвидации нефтяных загрязнений. Чаще всего применяют древесную щепу, опилки, модифицированный торф, шерсть и другие материалы. Особенно следует отметить высокие значения нефтеемкости материалов кератиновой природы. Шерсть может поглотить до 8-10 т нефти на 1 т своей массы, при этом ее природная упругость позволяет отжать большую часть легких фракций нефти. Однако высокая цена, недостаточное количество шерсти и низкая биостойкость не позволяют считать ее сколько-нибудь перспективным сорбентом.

Широкими перспективами обладает направление высокотехнологичного получения нефтяного сорбента из льняных отходов, в частности, из костры. Уникальность выбора данного льняного сырья для использования в качестве основы сорбционных материалов обоснована необычностью строения основного компонента древесной части льняного стебля – ксилемы – проводящей ткани, обеспечивающей движение впитываемой из почвы влаги в процессе онтогенеза растения. В отличие от большинства травянистых растений ксилема льна имеет «непучковый» тип строения, образуя мощный сплошной слой, на долю которого приходится около 80 % массы стебля. Благодаря своей уникальной структуре и ценным свойствам, которые могут быть развиты в результате модификации, льняная костра может эффективно связывать нефть и нефтепродукты.

По данным [1] максимальное поглощение нефти льняной кострой составляет 11,6 г/г, величина маслосемкости для 4 марок минеральных масел (М8Г-Г2К, АУ, И-20А и ТЭп-15В) достигает 8,1-10,4 г/г. Модификация льняной костры растворами уксусной кислоты позволила повысить нефтеемкость материала в 1,41 раза при улучшении ее флотационных свойств с 58,42 % до 82,56 %. Увеличение нефтепоглощения в 1,47 раз при достижении его плавучести на уровне 97,52 % обеспечила обработка субстрата в серной кислоте. Вместе с

тем по своим функциональным свойствам такой материал уступает аналогам на основе торфа или древесных опилок.

Для решения научно-прикладных задач развития структуры льняного материала с целью получения конкурентоспособных нефтесорбентов эффективными являются технологические приемы биомодификации льняных материалов [2-5]. В основу применяемых методов положены принципы научно-обоснованного подбора состава полиферментных композиций для реализации не только механизмов субстратной специфичности (селективности) ферментов, но и пространственно локализованного проявления их активности в определенных структурных зонах биополимерной системы [6, 7]. При разработке методов модификации льняного субстрата использован способ трансформации лигнина, основанный на оригинальных приемах генерации и применения продуктов биокатализируемых реакций в качестве вторичных реагентов для протекания redox-превращений в макромолекулах полимера [8, 9] и применения эффектов деполимеризации лигнина для повышения сорбционных свойств растительных субстратов [10, 11].

С применением разрабатываемых методов получены две модификации льняных нефтесорбентов:

- ЛНС-1 представляет собой гидрофобизированный субстрат для очистки грунтовых поверхностей и асфальтовых покрытий от разлива нефтепродуктов;
- ЛНС-2 является плавучим сорбентом и может найти применение для удаления нефти и нефтепродуктов с водных поверхностей или из водных эмульсий (стоков).

С целью выявления конкурентных преимуществ полученных экспериментальных нефтесорбентов проведена сопоставительная оценка их технико-экономических показателей с известными аналогами на основе растительного и органоминерального сырья.

К настоящему времени в России более 30 промышленных предприятий занимаются производством нефтесорбентов из природных материалов. Среди выпускаемой продукции широко востребованными на отечественном рынке являются следующие марки препаратов, которые были отобраны для сопоставления:

- ECOLLOSE H-Lic (модифицированная древесная целлюлоза); производитель ООО Рамэко, Московская обл.;
- SynergySorb ПС-150 (модифицированные опилки, лигнин гидролизный); Synergy Horizon Ltd, Республика Беларусь, Гомельская обл.;
- Корксорб (модифицированная древесная кора); ООО «ЛАРН 32» РФ, г. Брянск;
- Сорбойл (торф, опилки, кора, сельско-хозяйственные отходы); НПО «Полипром» РФ, г. Бийск;
- Лессорб-Экстра (мох торфяной); ООО Лессорб, г. Брянск.

Из зарубежных аналогов отобраны следующие широко известные нефтесорбенты:

- Peat Sorb (торф); компания «Peatsorb» США, Майами, Флорида;
- Turbo-Jet (торф); компания «Turbo-Jet» Франция.

Основными показателями, характеризующими функциональные свойства нефтесорбентов, являются нефтеемкость (НЕ, г/г) в отношении дизельного топлива, используемого в качестве тестового нефтепродукта, влагоемкость (ВЕ, г/г) и плавучесть (Пл, час) [12].

Сравнение сорбента ЛНС-1 проведено с группой аналогов, которые по существующей классификации относятся к группе неплавучих сорбентов с низкой величиной показателя ПЛ (менее 3 час.). Эффективность плавучего сорбента ЛНС-2 оценена относительно продукции конкурентов, профилированной для очистки водных ресурсов.

На рис. 1. представлены результаты исследования нефтеемкости анализируемых образцов сорбционных материалов. Измерение поглотительной способности ЛНС-1 в отношении дизельного топлива, проведенное для сравниваемых препаратов в сопоставимых условиях, демонстрирует, что имеющиеся на рынке аналоги существенно уступают

экспериментальному образцу на основе льняной костры и могут быть с успехом замещены разрабатываемым нефтесорбентом.

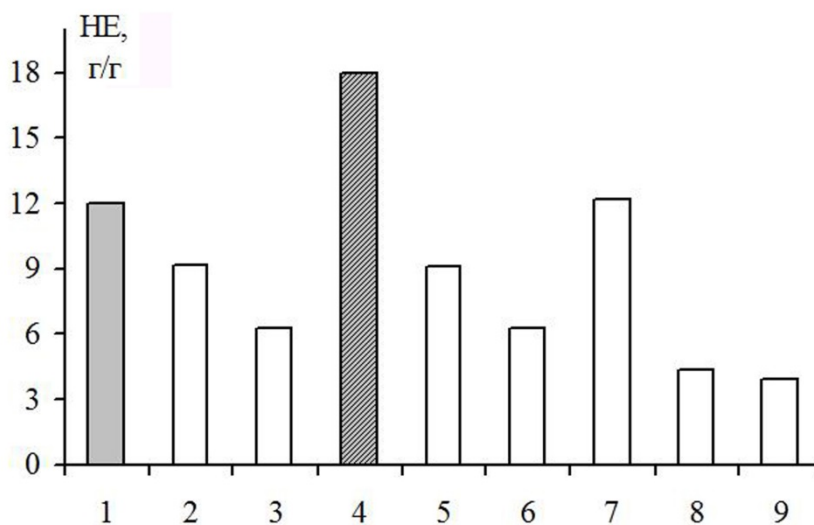


Рис. 1. Сравнительный анализ нефтеемкости анализируемой совокупности сорбентов:
1- ЛНС-1; 2- ECOLLOSE; 3- SynergySorb;
4- ЛНС-2; 5- Корксорб; 6- Сорбойл; 7- Лессорб-Экстра; 8- Peat Sorb; 9- Turbo-Jet

Высокой поглотительной способностью обладает разработанный препарат ЛНС-2. Нетрудно видеть, что достигаемая им величина показателя HE в 1,5...4,5 раза превосходит уровень аналогов.

Анализ, представленных на рис. 2, результатов количественной оценки влагоемкости льняных нефтесорбентов и их аналогов, показал, что разработанный препарат ЛНС-1 обладает более высокой гидрофобностью относительно конкурента на основе модифицированной древесной целлюлозы: показатель BE в 2 раза превышает указанный образец сравнения. Это позитивно отличает разработанный образец от свойств препарата Сорбойл, когда влагопоглощение снижено в ущерб нефтепоглощающей способности.

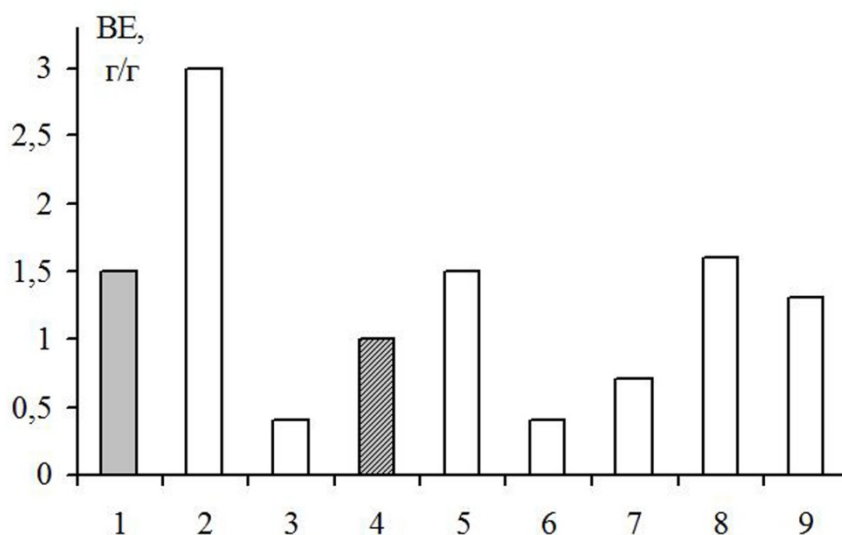


Рис. 2. Влагоемкость льняных нефтесорбентов и их аналогов:
1- ЛНС-1; 2- ECOLLOSE; 3- SynergySorb;
4- ЛНС-2; 5- Корксорб; 6- Сорбойл; 7- Лессорб-Экстра; 8- Peat Sorb; 9- Turbo-Jet

В совокупности с высокой поглотительной способностью углеводородных соединений низкая влагоемкость льняного сорбента дает дополнительные преимущества для его

использования в процессах сбора нефтепродуктов с твердой поверхности в условиях повышенной влажности, например, при выпадении атмосферных осадков или на заболоченной местности.

Сравнительный анализ величины водопоглощения для ЛНС-2 (см. рис. 2) выявил, что выбранный технологический подход к модификации льняной костры позволил в 1,5 раза снизить гидрофильные свойства субстрата в сравнении с препаратом ЛНС-1. Величина показателя для ЛНС-2 существенно ниже уровня ВЕ для отечественного сорбента Корксорб на основе модифицированной древесной коры (в 1,5 раза), а также зарубежных аналогов на основе торфа (в 1,3...1,6 раза). При этом, важно отметить, что для разработанных видов льняных препаратов ЛНС-1 и ЛНС-2 удастся решить ключевую труднореализуемую задачу технологической переработки, связанную с повышением селективности сорбционного материала, то есть в *повышении нефтеемкости растительного субстрата при одновременном снижении гидрофильных свойств.*

Важной функциональной характеристикой нефтесорбентов для очистки водной поверхности является плавучесть. Результаты оценки показателя Пл для экспериментальных льняных образцов и их аналогов приведены на рис. 3.

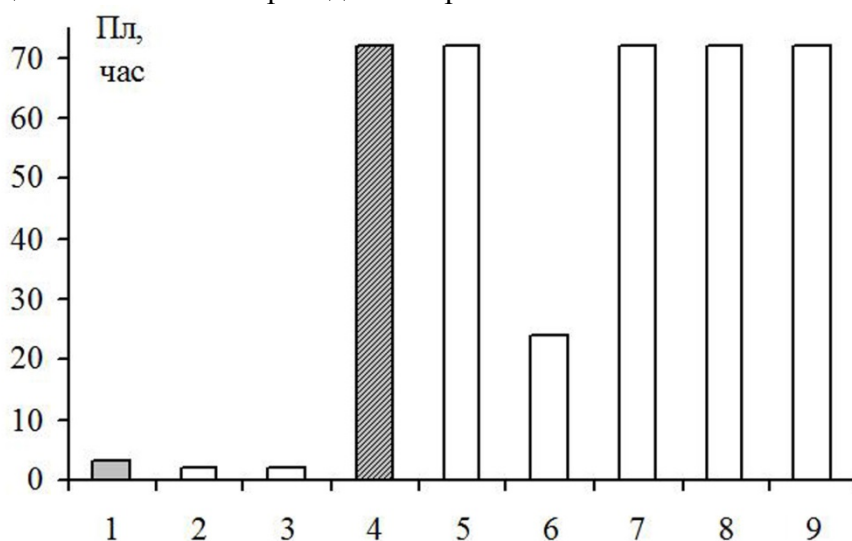


Рис. 3. Характеристика плавучести льняных нефтесорбентов и их аналогов:
1- ЛНС-1; 2- ECOLLOSE; 3- SynergySorb;
4- ЛНС-2; 5- Корксорб; 6- Сорбойл; 7- Лессорб-Экстра; 8- Peat Sorb; 9- Turbo-Jet

Следует отметить, что в сравнении со своими неплавучими аналогами сорбент ЛНС-1 лучше удерживается на водной глади. В сочетании с высоким уровнем нефтеемкости это является важным конкурентным преимуществом ЛНС-1 перед аналогами, поскольку позволяет расширить сферу его использования. Так, например, он может найти применение для очистки водных стоков.

Результаты сравнительной оценки флотационных свойств группы плавучих сорбентов, выявили, что для достижения конкурентоспособности ЛНС-2 соблюдено условие обеспечения требуемого уровня плавучести в течение 3 суток. Вместе с тем, это в 3 раза превышает длительность удерживания на плаву промышленного выпускаемого препарата Сорбойл, несмотря на рекомендации производителей о его использовании для сбора нефтепродуктов с водной поверхности.

Для оценки рентабельности применяемых методов переработки льняной костры проведены технико-экономические расчеты стоимости разрабатываемых видов льняных нефтесорбентов. Установлено, что ориентировочная стоимость сорбентов ЛНС-1 и ЛНС-2 составит около 100 и 120 руб. соответственно, что соизмеримо с ценовым диапазоном аналогичной отечественной продукции и в 2,5-4 раза ниже относительно цен на зарубежные аналоги.

Интересной в плане своей информативности является величина приведенной эффективности на 1 рубль затрат, которая получена из соотношения значений нефтеемкости и стоимости сорбента ($HE / Cт$). Результаты приведены на рис. 4.

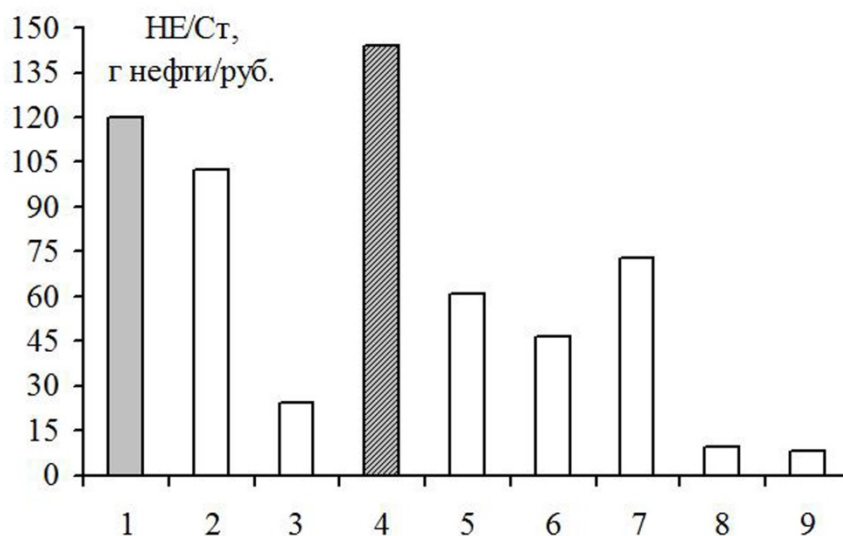


Рис. 4. Приведенная эффективность льняных нефтесорбентов и их аналогов
 1- ЛНС-1; 2- ECOLLOSE; 3- SynergySorb;
 4- ЛНС-2; 5- Корксорб; 6- Сорбойл; 7- Лессорб-Экстра; 8- Peat Sorb; 9- Turbo-Jet

Характеризуя данные для ЛНС-1, следует отметить, что эффективность его применения сопоставима с отечественным аналогом и в 5 раз превышает контролируемый показатель для зарубежного дорогостоящего препарата. Для сорбента ЛНС-2 уровень приведенного показателя составляет 144 г нефтепродукта на рубль, что в 2...3 раза выше расчетной характеристики отечественных препаратов и в 15...18 раз эффективнее импортных аналогов.

Таким образом, в ходе исследований выявлены конкурентные преимущества льняных нефтесорбентов ЛНС-1 и ЛНС-2 относительно имеющих аналогов из природного органического или органоминерального сырья. Разрабатываемые образцы по сорбционной емкости превосходят в 1,5-4,5 раза отечественные аналоги природных сорбентов среднего ценового диапазона, что позволит обеспечить быстрый и эффективный сбор нефти и нефтепродуктов с твердых покрытий и грунтовых поверхностей (ЛНС-1), а также с поверхности водоемов или из водных стоков (ЛНС-2). Инновационные препараты характеризуются оптимальным соотношением критерия «цена-качество» при высокой добавленной стоимости продукции с учетом низких затрат на исходное сырье. Их стоимость при улучшенных качественных характеристиках в 2,5-4 раза ниже зарубежных аналогов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шайхиев И.Г. и др. Отходы переработки льна в качестве сорбентов нефтепродуктов. 1. Определение нефтеемкости // Вестник Башкирского ун-та. 2010. Т. 15. № 2. С. 304-306.
2. Aleeva S.V., Koksharov S.A. Chemistry and technology of biocatalyzed nanoengineering of linen textile materials // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Т. 82. № 13. С. 2279-2293.
3. 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. Vol. 15. N 3. P. 215-225.
4. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. Технологические подходы к биомодификации структуры льняного волокна для получения сорбционных материалов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2017. №1 (367). С. 319-324.
5. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. биохимические методы развития удельной

- поверхности льняных материалов для получения сорбентов и демпфирующих композитов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2018. № 4 (376). С. 89-95.
6. Кокшаров С.А., Алеева С.В. Биохимическая модификация полисахаридов в процессах текстильного производства // Научные основы химической технологии углеводов / Под ред. А. Г. Захаров. – М.: Изд. ЛКИ. 2008. С. 401-523.
7. Алеева С.В., Кокшаров С.А. Химия и технология биокатализируемого наноконструирования льняных текстильных материалов // Росс. химю журнал. 2011. Т. 55. № 3. С. 46-58.
8. Lepilova O.V., Spigno G., Aleeva S.V., Koksharov S.A. Study of the ability of reducing saccharides to chemically transform lignin // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2017. Vol. 19. No 1. P. 31-40.
9. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокшаров С.А. Влияние продуктов ферментативной деструкции углеводных примесей льняного волокна на разрушение лигнина // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. № 7. С. 71-74.
10. 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.
11. 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.
12. ТУ 2164- 001- 74347883 – 2006. «Сорбенты природные. Технические условия». 2006. 18 с.