

А.А. Ус, Н.И. Рамазанова, Л.В. Березницкая, Я.В. Матвейкина

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ «МЕНОМ», «УНИПОЛИМЕР» ДЛЯ САНАЦИИ ТРАНСПОРТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Рассмотрены физико-химические свойства полимерного композита «Униполимер-М» в нативной и прессованной форме для его применения при ликвидации техногенных проливов при разработке месторождений нефти, ее транспортировке и переработке. Проведены исследования процесса изменения структуры полимерного сорбента при вакуумировании, обоснована оптимальная величина разрежения при получении сорбента прессованной формы. Установлено, что полимерные сорбенты имеют характерное для них широкое распределение пор по радиусам и ярко выраженную неоднородность геометрической структуры, при сорбировании нефти и всех видов нефтепродуктов объем полимера не изменяется. Выявлено снижение сорбционной способности нефти и темных нефтепродуктов при вакуумировании сорбента и переходе его в прессованную форму, определены закономерности распределения размеров пор для каждой из форм сорбента. Показаны зависимости надежности распределения размеров пор, плотности распределения размеров пор и риска распределения размеров пор нативной и прессованной форм сорбента в основных диапазонах. Обосновано использование промышленных установок, имеющих разрежение до 260 мбар, для вакуумирования сорбента, так как меньшие значения разрежения не приводят к значимому уменьшению объема сорбента, а большие значения разрежения связаны со значительным увеличением мощности установки и изменением ее типоразмерного ряда, что экономически нецелесообразно. Исследования позволили определить, что прессованные сорбенты не целесообразно использовать в течение первых 36 ч после девакуумирования. Показано, что при адсорбции возможно образование слоев молекул поглощенного вещества толщиной в одну молекулу и в несколько молекул. Для сорбентов характерны широкое распределение пор по радиусам и ярко выраженная неоднородность геометрической структуры, при этом отмечено, что сорбционная способность существенно зависит не только от размеров и формы пор, но и от температуры нефти или нефтепродуктов.

Ключевые слова: полимерные сорбенты, нативная и прессованная форма сорбента, надежность распределения, плотность распределения, размеры пор, нефть, нефтепродукты.

A.A. Us, N.I. Ramazanov, L.V Berezniiskaia, Ia.V. Matveikina

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russian Federation

ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF POLYMER SORBENTS "MENOM", "UNIPOLIMER" FOR THE REHABILITATION OF TRANSPORTATION FACILITIES

Analysis of the structure of polymer sorbents "Mohn" ,"Unipolimer" for the rehabilitation of transportation facilities Abstract The physical and chemical properties of polymer composite "Unipolimer-M" in the native and compressed form for its use in the elimination of man-made straits in the development of oil fields, its transportation and processing. Investigations of changes in the structure of the polymer sorbent under vacuum, vacuum justified optimum value. The polymeric sorbents have their characteristic wide distribution of the pore radii and pronounced heterogeneity of the geometric structure, with sorption of oil and oil products of all kinds of polymer volume is not changed.

There was a reduction of sorption capacity of oil and dark oil under vacuum, and the sorbent moving it into compressed form, identified patterns of distribution of pore sizes for each of the forms of sorbent. Dependences reliability pore size distribution, density, pore size distribution and pore size distribution of the risk of native and compressed to form a sorbent base band. It is proved that the use of the sorbent for the evacuation of industrial plants with vacuum to 260 mbar, since lower vacuum value does not lead to a significant reduction in the volume of sorbent, and large vacuum values relate to a significant increase plant capacity and a change in its standard series that is not economically feasible. Research has identified that the compressed sorbents not advisable to use for the first 36 hours after devakuumirovaniya. It is shown that the adsorption, the formation of layers of molecules absorbed by a substance in one molecule thick and a few molecules. For the sorbent is characterized by a wide distribution of the pore radii and pronounced heterogeneity of the geometric structure, while noted that the sorption capacity greatly depends not only on the size and shape of pores, but also on the temperature of oil or petroleum products.

Keywords: polymeric sorbents, native and compressed form of the sorbent, reliable distribution, density distribution, pore sizes, oil, oil products.

Введение

Планы ликвидации аварийных техногенных разливов нефти на транспорте предусматривают наличие и использование сорбентов [1]. В числе наиболее активно используемых находятся полимерные сорбенты «Меном» и «Униполимер», обладающие рядом характеристик, которые выгодно выделяют их из множества известных [2–5]. Для установления механизма сорбции нефти и нефтепродуктов, определения факторов, обеспечивающих большой коэффициент сорбции, проведены исследования структуры полимерных сорбентов [6].

Данные композиты позволяют собрать нефтепродукты (бензин, товарную нефть, метанол, мазут, керосин, машинное масло, дизельное топливо) не только с поверхности воды в пределах транспортной системы, но и на придорожной территории, являясь структурообразователем нефтепораженной почвы, способным выполнять функции замещения почвы на стадии сильного ее загрязнения при техногенных разливах нефти и нефтепродуктов [7–9].

Полимеры «Меном» и «Униполимер» имеют пористый каркас; размеры их пор зависят от ингредиентов, применяемых при их производстве, процесса синтеза, в частности от температуры, времени реакции полимеризации сорбента, что позволяет считать полимерные сорбенты сорбентами с регулируемой структурой.

Характер адсорбции определяет форму и размеры пор [10–12]. При адсорбции возможно образование слоев молекул поглощенного вещества толщиной в одну молекулу (мономолекулярная адсорбция) и толщиной в несколько молекул (полимолекулярная адсорбция). Для этих сорбентов характерно широкое распределение пор по радиусам и ярко выраженная неоднородность геометрической структуры [13]. При

этом следует отметить, что сорбционная способность существенно зависит не только от размеров и формы пор, но и от температуры нефти или нефтепродуктов.

В работе уделено внимание полимерным композитам серии «Менном» и «Униполимер» в двух формах: естественной и прессованной. Использование прессованного сорбента вызвано необходимостью снижения объема, который занимает товарный сорбент при транспортировке [13].

Для изучения структуры полимерного композита использовался микроскоп Carl Zeiss AXIO Imager M2. На рис. 1 представлена микрофотография исходного полимерного композита, обладающего ярко выраженной сетчатой структурой. Прессованный полимерный композит, представленный на рис. 2, отличается более плотной, почти слоистой структурой и меньшим размером пор. В структуре прессованного сорбента поры размером 60–80 мкм наблюдаются в количестве 1–2 поры, что в большей мере является исключением, чем закономерностью; существенно меньше пор размером как 20, так и 40 мкм.

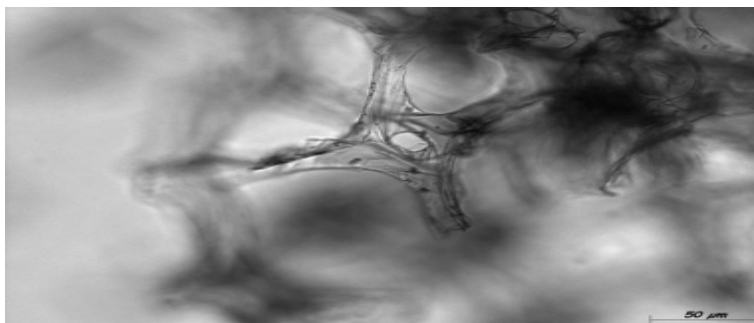


Рис. 1. Структура полимерного композита плотностью $\sim 6 \text{ кг/м}^3$

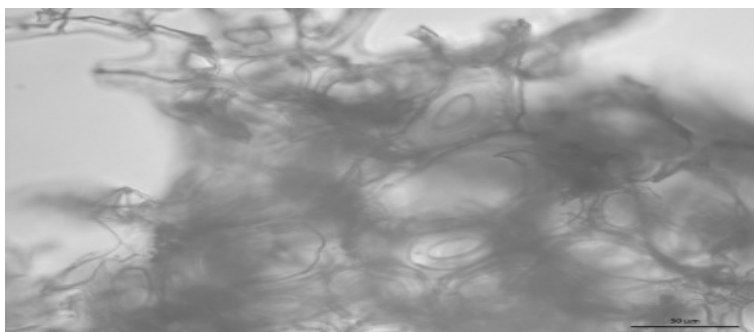


Рис. 2. Структура прессованного полимерного композита плотностью $\sim 25 \text{ кг/м}^3$

Также при помощи микроскопа Carl Zeiss AXIO Imager M2 проводилась оценка распределения пор по размерам. Результат представлен на рис. 3. Средний размер пор полимерных композитов «Меном» и «Униполимер» составляет порядка 20–30 мкм, что соответствует размеру живой клетки.

По исходному сорбенту, как и по прессованному, получаемому в результате вакуумирования его в упаковке (рис. 3), взяты 72 образца. Анализ полученных данных показывает одинаковое распределение пор по размерам в каждой из выборок (рис. 4), имеющее некоторое отличие от общей закономерности.

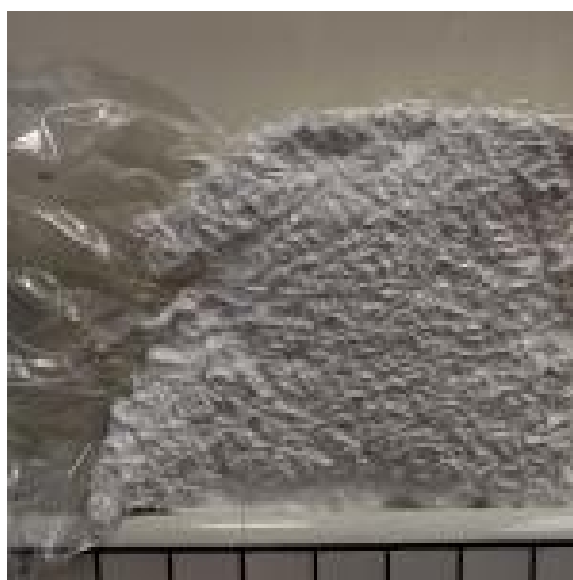


Рис. 3. Вакуумированный образец полимерного сорбента

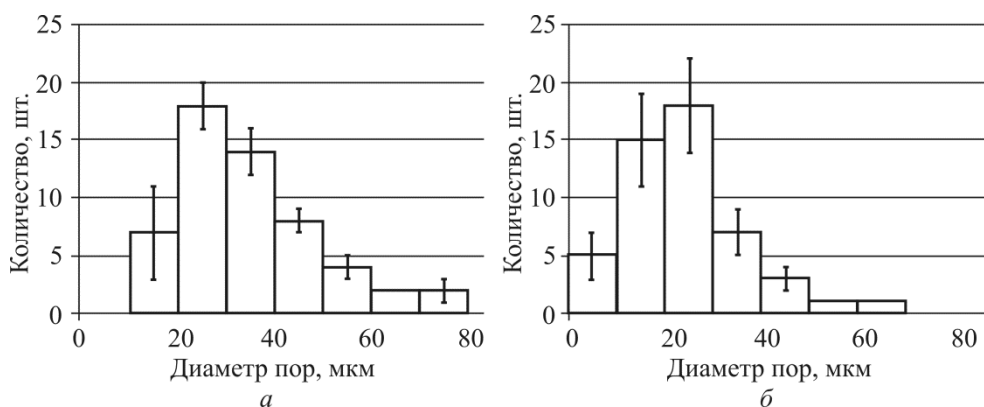


Рис. 4. Распределение пор по размерам

Результаты измерений подвергнуты предварительной логической обработке, в результате которой произведена выбраковка тех значений экспериментальных данных по размерному распределению пор, измерения которых проведены успешно и значения которых зарегистрированы в журнале, но эти значения существенно отличаются от предыдущих и последующих измерений, от предельных значений и не нашли подтверждения при воспроизведении замеров на пробах, взятых с этих же образцов. Такие результаты были удалены.

Вакуумирование сорбента позволяет в 5 раз уменьшить объем сорбента, но приводит его к прессованию, что неизбежно влечет изменение структуры и сорбционных свойств нефти и темных нефтепродуктов. Для вакуумирования сорбента использовались промышленные установки, наилучшие показатели получены при разряжении 245–260 мбар. Меньшие значения разряжения, как правило, не приводят к существенному уменьшению объема сорбента, а большие значения разряжения связаны со значительным увеличением мощности установки и изменением ее типоразмерного ряда, что становится экономически не целесообразным. Прессованные сорбенты не целесообразно использовать в течение первых 36 ч после девакуумирования, так как коэффициент сорбции сорбентов в этом состоянии снижается в 1,5–2 раза.

Из представленных на графиках результатов следует, что рассматриваемые факторы не подчиняются закону нормального распределения, так как вычисленные значения критерия Пирсона для них больше соответствующих табличных значений.

Результаты и обсуждение

Учитывая, что сорбирующая способность полимерного сорбента формируется порами, размер которых находится в диапазоне от 20 до 80 мкм, а также то, что количество пор размером более 60 мкм естественной формы сорбента и размером более 40 мкм в прессованной форме сорбента незначительно, рассмотрим показатели надежности распределения размеров пор, плотности распределения пор и риска распределения числа пор на примере размерных групп от 40 до 50 мкм для естественной и прессованной формы.

Графические изображения надежности распределения пор сорбента, плотности распределения пор и риска распределения пор исход-

ной формы и прессованной формы во всех рассмотренных диапазонах изменения размеров пор существенно отличаются как внутри каждой из форм, так и между формами (рис. 5–7).

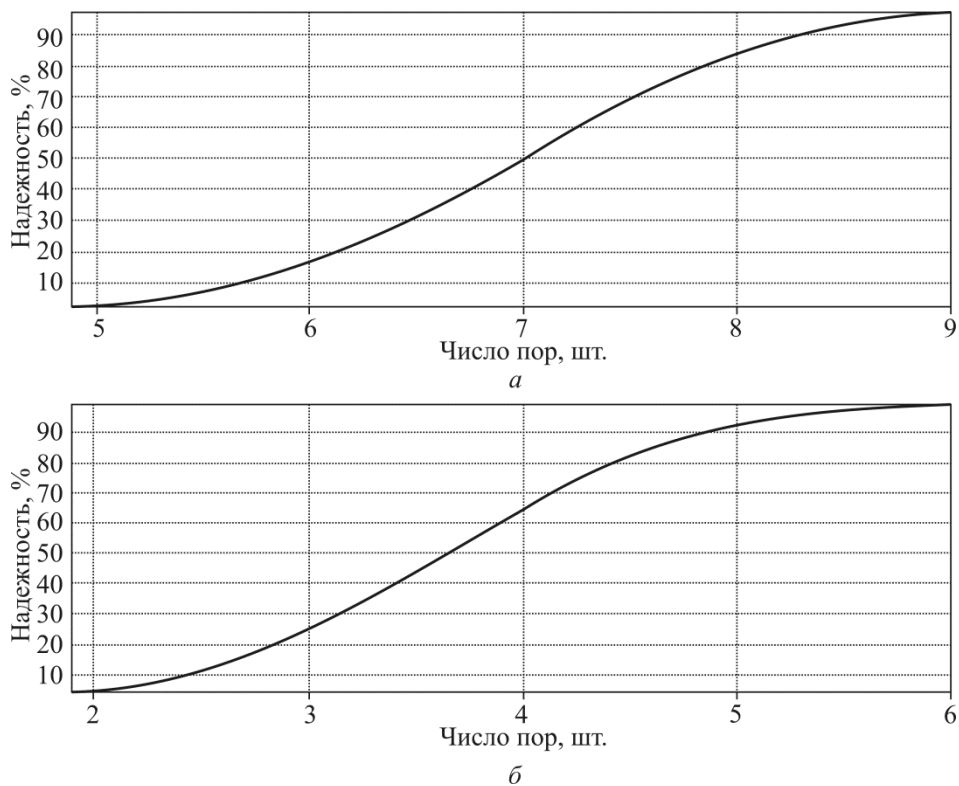


Рис. 5. Надежность распределения пор размером от 40 до 50 мкм в естественной (а) и прессованной формах сорбента (б)

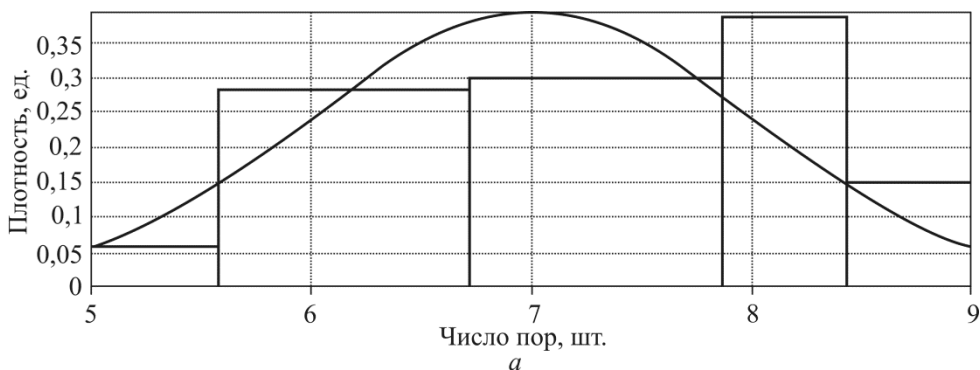


Рис. 6. Плотность распределения пор размером от 40 до 50 мкм в естественной (а) и прессованной формах сорбента (б) (см. также с. 141)

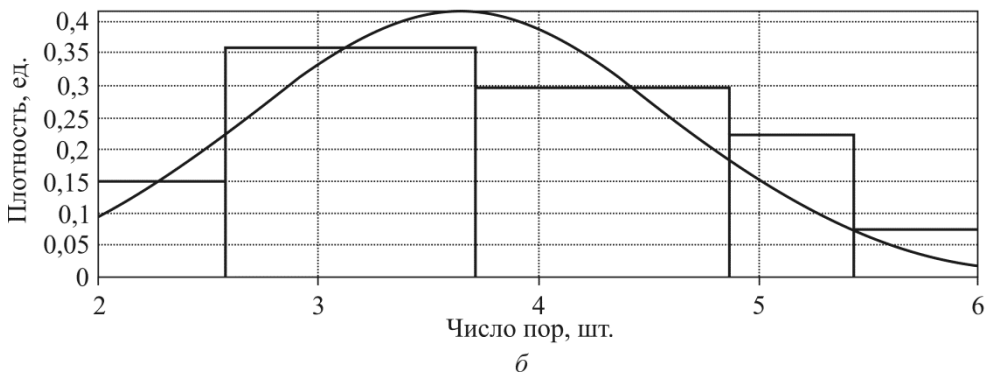


Рис. 6. Окончание

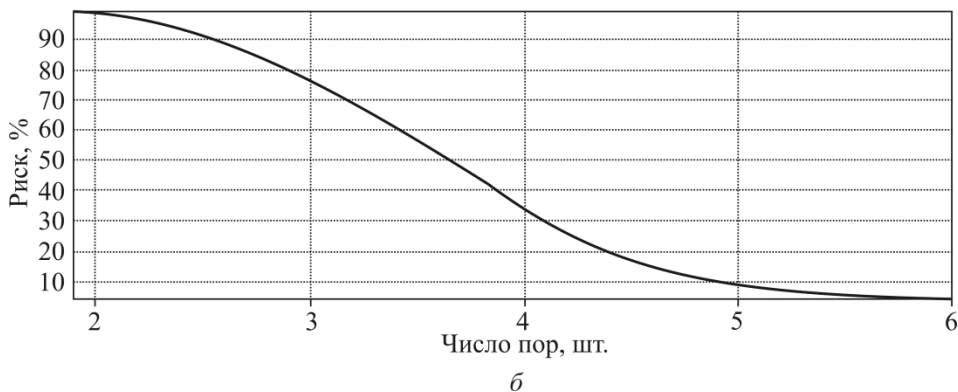
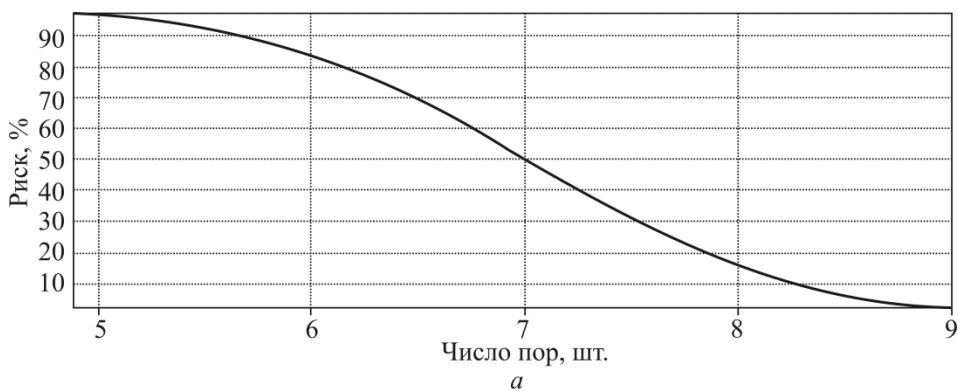


Рис. 7. Риск распределения пор размером от 40 до 50 мкм в естественной (а) и прессованной формах сорбента (б)

Особенностью является численность пор в сорбенте естественной формы, которая в 1,5 раза превышает число пор в сорбенте прессованной формы.

Наибольшее отличие графического представления выявлено для изменения плотности распределения пор между естественной и прессо-

ванной формами сорбента в диапазоне от 30 до 40 мкм, при этом при плотности распределения пор 0,35 ед. в сорбенте естественной формы количество пор составляет от 13 до 14, а в прессованном сорбенте – 7–8, что существенно отличается от плотности распределения пор диапазоне от 20 до 30 мкм, где число пор в сорбенте естественной формы имеет одинаковое количество – 18 пор при одинаковой плотности – 0,3 ед.

Анализ рисков распределения пор в исследуемых диапазонах показывает сходимость законов и численных характеристик в диапазоне от 20 до 30 мкм, сходимость законов изменения риска распределения пор в диапазоне от 40 до 50 мкм, отличие закона изменения риска в диапазоне от 30 до 40 мкм и существенные отличия численности пор при одинаковых процентах риска в диапазоне от 30 до 40 мкм.

Графики риска распределения пор существенно отличаются только для пор размером от 30 до 40 мкм, при этом в естественной структуре сорбента риск обнаружения 8 пор в образце составляет 98 %, а в прессованной форме – 18 %.

Выводы

1. Полимерные сорбенты прессованной формы отличаются от сорбентов естественной формы уменьшением на 50 % пор размерами от 60 до 70 мкм, практическим отсутствием пор размером более 70 мкм, появлением пор размерами до 10 мкм, что сказывается на сорбционной способности нефти, которая снижается на 15 %, при этом сорбционная способность светлых нефтепродуктов не изменяется.

2. Сорбенты прессованной формы полностью возвращаются в исходную структуру через 48 ч при условии нахождения при положительных температурах в диапазоне от 20 до 50 °С, при этом восстанавливается и его сорбционная способность.

3. Оптимальным для вакууммирования полимерных сорбентов является разряжение 245–260 мбар.

Список литературы

1. Теоретические и практические вопросы предупреждения, ликвидации и рекультивации последствий нефтяного загрязнения: сб. ст. – Красноярск: Изд-во Сиб. федер. ун-та, 2015. – 250 с.

2. Васильев С.И., Мелкозеров В.М. Охрана окружающей среды и рациональное недропользование при разработке, эксплуатации нефтяных месторождений, транспортировке нефти и нефтепродуктов. – Германия: Lambert Academic Publishing, 2011. – 286 с.

3. Результаты флуоресцентного метода определения токсичности вод, очищенных полимерным сорбентом «Униполимер-М» от нефтяных загрязнений / Л.А. Лапушова [и др.] // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2015. – № 4. – С. 22–26.

4. Пат. WO 03/055596 A1. Метод получения сорбента и устройства для его осуществления / В.В. Олейник, В.М. Мелкозеров, И.Д. Нагорный.

5. Григорьев Ю.С., Власова Е.С. Методика определения токсичности питьевых, природных и сточных вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению относительного показателя замедленной флуоресценции культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris Beijer*). – М., 2007. – С. 37.

6. Эффективное применение термоактивного сорбента «УНИПОЛИМЕР-ХАМЕЛЕОН»: экономические и социальные аспекты / Л.В. Задорожная, М.В. Сентюрова, Н.А. Демьянова, Л.А. Лапушова // МОЛОДЕЖЬ И НАУКА: сб. тез. и докл. X Юбил. Всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 80-летию образования Красноярского края. – Красноярск: Изд-во Сиб. федер. ун-та, 2014.

7. Некоторые особенности исследований эксплуатационных характеристик полимерных сорбентов, используемых в природоохранных технологиях / В.М. Мелкозеров [и др.] // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2013. – № 11. – С. 24–28.

8. Григорьев Ю.С. Методика определения токсичности проб поверхностных пресных, грунтовых, питьевых, сточных вод, водных вытяжек из почвы, осадков сточных вод и отходов по изменению оптической плотности культуры водоросли хлорелла (*Chlorella vulgaris Beijer*) // ПНД Ф Т 14,1:2:4,10-04 16,1:2,3:3,7-04. – М., 2004 (издание 2007 г.). – 37 с.

9. Рекультивация почв сельскохозяйственного назначения с применением сорбента «Униполимер-М» / А.Г. Левченко, М.И. Витковский, А.С. Федотова, В.А. Куркин // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2013. – № 10. – С. 42–46.

10. Бурдин К.С. Основы биологического мониторинга: учеб. пособие. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 158 с.

11. Биоиндикация загрязнений наземных экосистем: учеб. пособие / Э. Вайнерт [и др.]; под общ. ред. Р. Шуберта. – М: Мир, 1988. – 350 с.

12. Сакодынский К.И., Панина Н.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. – М.: Наука, 1977. – 176 с.

13. Коваль К.С., Лапушова Л.А. Методы ликвидации нефтяных загрязнений // Образование и наука: современное состояние и перспективы развития: сб. науч. тр. по материалам Междунар. науч.-практ. конф. / ООО «Консалтинговая компания Юком». – Тамбов, 2014. – С. 164.

References

1. Teoreticheskie i prakticheskie voprosy preduprezhdeniia, likvidatsii i rekul'tivatsii posledstviu neftianogo zagriazneniia [Theoretical and practical issues of prevention, remediation and elimination of consequences of oil pollution]. Krasnoyarsk: Sibirskii federal'nyi universitet, 2015. 250 p.

2. Vasil'ev S.I., Melkozerov V.M. Okhrana okruzhaiushchei sredy i ratsional'noe nedropol'zovanie pri razrabotke, ekspluatatsii neftianykh mestorozhdenii, transportirovke nefti i nefteproduktov [Environmental protection and rational use of mineral resources in the development, exploitation of oil fields and transportation of oil and oil products]. Germaniia: Lambert Academic Publishing. 2011. 286 p.

3. Lapushova L.A. [et al.] Rezul'taty fluorestsentnogo metoda opredeleniia toksichnosti vod, ochishchennykh polimernym sorbentom «Unipolimer-M» ot neftianykh zagriaznenii [Results fluorescence method for determining the toxicity of water treated polymer sorbents "Unipolimer-M" from oil pollution]. *Zashchita okruzhaiushchei sredy v neftegazovom komplekse*, 2015, no. 4, pp. 22-26.

4. Oleinik V.V., Melkozerov V.M., Nagorni L.D. Metod polucheniia sorbenta i ustroistvo dlia ego osushchestvleniia [Method of producing a sorbent and a device for its implementation]. *Patent WO 03/055596 A1*.

5. Grigor'ev Iu.S., Vlasova E.S. Metodika opredeleniia toksichnosti pit'evykh, prirodnykh i stochnykh vod, vodnykh vytiiazhek iz pochv, osadkov stochnykh vod i otkhodov po izmeneniiu odnositel'nogo pokazatelia zamedlennoi fluorestsentsii kul'tury vodorosli khlorella (*Chlorella vulgaris Beijer*) [Method for determining the toxicity of drinking, natural and sewage water extracts from soils, sewage sludge and waste by the relative change in the index of delayed fluorescence algae culture *Chlorella vulgaris Beijer*]. Moscow, 2007. 37 p.

6. Zadorozhnaia L.V., Sentiurova M.V., Dem'ianova N.A., Lapushova L.A. Effektivnoe primenenie termoaktivnogo sorbenta "UNIPOLIMER-KhAMELEON": ekonomicheskie i sotsial'nye aspekty [Effective use of thermoactive sorbent "UNIPOLIMER chameleon": economic and social aspects]. *Sbornik tezisov i dokladov Iubileinoi Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh*

“MOLODEZh i NAUKA” s mezhdunarodnym uchastiem, posviashchennoi 80-letiiu obrazovaniia Krasnoiarskogo kraia. Krasnoiarsk: Sibirskii federal'nyi universitet, 2014.

7. Melkozerov V.M. [et al.] Nekotorye osobennosti issledovaniia ekspluatatsionnykh kharakteristik polimernykh sorbentov, ispol'zuemykh v prirodookhrannykh tekhnologiiakh [Some features of the research performance of polymeric sorbents used in environmental technology]. *Zashchita okruzhaiushchei sredy v neftegazovom komplekse*, 2013, no. 11, pp. 24-28.

8. Grigor'ev Iu.S. Metodika opredeleniia toksichnosti prob poverkhnostnykh presnykh, gruntovykh, pit'evykh, stochnykh vod, vodnykh vytyazhek iz pochvy, osadkov stochnykh vod i otkhodov po izmeneniiu opticheskoi plotnosti kul'tury vodorosli khlorella (*Chlorella vulgaris* Beijer) [Methods of determining the toxicity of samples of surface fresh water, groundwater, drinking water, waste water, water extracts from the soil, sewage sludge and waste by changing the optical density of the culture of Chlorella algae (*Chlorella vulgaris* Beijer)]. *PND F T 14,1:2:4,10-04 16,1:2,3:3,7-04*. Moscow, 2004. 37 p.

9. Levchenko A.G., Vitkovskii M.I., Fedotova A.S., Kurkin V.A. Rekul'tivatsiia pochv sel'skokhoziaistvennogo naznacheniiia s primeneniiem sorbenta “Unipolimer-M” [Remediation of soil for agricultural use with sorbent "Unipolimer-M"]. *Zashchita okruzhaiushchei sredy v neftegazovom komplekse*, 2013, no. 10, pp. 42-46

10. Burdin K.S. Osnovy biologicheskogo monitoring [Fundamentals of biological monitoring: a tutorial]. Moscow: Moskovskii gosudarstvennyi universitet, 1985. 158 p.

11. Vainert E. [et. al] Bioindikatsiia zagriaznenii nazemnykh ekosistem [Bioindication pollution of terrestrial ecosystems]. Ed. R. Shubert. Moscow: Mir, 1988. 350 p.

12. Sakodynskii K.I., Panina N.I. Polimernye sorbenty dlia molekuliarnoi khromatografii [Polymer sorbents for molecular hromatografii]. Moscow: Nauka, 1977. 176 p.

13. Koval' K.S., Lapushova L.A. Metody likvidatsii neftianykh zagriaznenii [Methods for elimination of oil pollution]. *Sbornik nauchnykh trudov po materialam Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii: “Obrazovanie i nauka: sovremennoe sostoianie i perspektivy razvitiia”*. Tambov: Konsaltingovaia kompaniia Iukom, 2014, p. 164.

Получено 19.05.2015

Об авторах

Ус Анна Анатольевна (Красноярск, Россия) – инженер Центра подготовки и переподготовки специалистов нефтегазового дела Института нефти и газа Сибирского федерального университета (660041, Красноярск, пр. Свободный, 82/6, e-mail: knaz_89@mail.ru).

Рамазанова Наталья Ибрагимовна (Красноярск, Россия) – инженер кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин» Института нефти и газа Сибирского федерального университета (660041, Красноярск, пр. Свободный, 82/6, e-mail: natalia1-2011@ya.ru).

Березницкая Лилия Владимировна (Красноярск, Россия) – ассистент кафедры «Пожарная безопасность» Института нефти и газа Сибирского федерального университета (660041, Красноярск, пр. Свободный, 82/6, e-mail: z_liliya_b@mail.ru).

Матвейкина Яна Валерьевна (Красноярск, Россия) – студентка Института нефти и газа Сибирского федерального университета (660041, Красноярск, пр. Свободный, 82/6, e-mail: yana57851@yandex.ru).

About the authors

Anna A. Us (Krasnoyarsk, Russian Federation) – Engineer, Center of Preparation and Retraining of Specialists of Oil and Gas Affairs, Oil and Gas Institute of Siberian Federal University (82/6, Free av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation, e-mail: knaz_89@mail.ru).

Natal'ia I. Ramazanova (Krasnoyarsk, Russian Federation) – Engineer, Deptment of Drilling Oil and Gas Wells, Oil and Gas Institute of Siberian Federal University (82/6, Free av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation, e-mail: natalia1-2011@ya.ru).

Liliia V. Bereznitskaia (Krasnoyarsk, Russian Federation) – Assistant, Department of Fire Safety, Oil and Gas Institute of Siberian Federal University (82/6, Free av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation, e-mail: z_liliya_b@mail.ru).

Iana V. Matveikina (Krasnoyarsk, Russian Federation) – Student, Institute of Oil and Gas of the Siberian Federal University (82/6, Free av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation, e-mail: yana57851@yandex.ru).