



УДК 661.183; 661.666.2

А.П. КОЖАН, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник,

В.М. ДМИТРИЕВ, канд. техн. наук, старший научный сотрудник, **Е.В. СТРАТИВНОВ**, научный сотрудник,

В.С. РЯБЧУК, научный сотрудник, **О.Б. БОНДАРЕНКО**, младший научный сотрудник

Институт газа НАН Украины (ИГ НАНУ), г. Киев

ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ ВОДОЕМОВ И ГРУНТА ПРИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВАХ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Представлен обзор существующих методов ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов. Дан сравнительный анализ сорбционных свойств терморасширенного графита с известными материалами, используемыми для селективного поглощения. Показана целесообразность предварительного компактирования терморасширенного графита, благодаря чему повышается технологичность его использования (удобство транспортировки, нанесения на поверхность воды и сбора), при этом его сорбционные качества уменьшаются незначительно. Представлены аппараты собственной разработки авторов для локальной генерации терморасширенного графита.

Ключевые слова: терморасширенный графит, сорбция, поглощение, углеводороды, аварийные загрязнения.

В настоящее время для ликвидации «пятен» и загрязнений на поверхности водоемов и грунте вследствие аварийных разливов нефти, нефтепродуктов и других органических жидкостей используют, как правило, пористые вещества естественного и искусственного происхождения: торф, опилки, измельченные ветки, перлит, вспененный полистирол, различного рода волокнистые материалы. Сорбенты наносят на загрязненный участок поверхности воды или грунта после того, как основная часть разлитого продукта собрана другими, чаще всего – механическими способами. Предлагается также использовать для этой цели специальные бактерии, разлагающие органические вещества в нейтральную субстанцию.

Большинство из известных сорбентов обладают сравнительно низкой сорбционной емкостью относительно нефти и нефтепродуктов, при этом они не подвергаются

механической десорбции и регенерации, поэтому их последующую утилизацию осуществляют преимущественно путем сжигания вместе с поглощенными нефтепродуктами, что, естественно, приводит к потерям как сорбента, так и поглощенных им нефтепродуктов. Кроме того, большинство этих сорбентов не полностью поглощают остатки углеводородов – на воде, например, это приводит к образованию остаточной радужной пленки. Бактериальный способ очистки, эффективность которого в большой степени зависит от внешних факторов, в частности температуры воздуха и воды, характеризуется также высокой себестоимостью. Институтом газа НАН Украины предложено использовать сорбенты на основе терморасширенного графита (ТРГ), технология получения которого была разработана еще в 80-х годах прошлого столетия [1] и заключается в резком нагреве (термоудар) до темпера-

туры 900–1000 °С окисленного сырья – природного графита отечественного или зарубежного происхождения. Получаемый терморасширенный графит имеет плотность 4–5 г/л и за счет высокоразвитой удельной поверхности чешуек терморасширенного графита (50–100 м²/г) и средства графита с органическими жидкостями является эффективным поглотителем нефти, нефтепродуктов, спиртов, фенолов и других гидрофобных жидкостей. Кроме того, ТРГ инертен, негорюч (стойкость к окислению – до 500 °С) в окислительной среде, обладает стопроцентной плавучестью на поверхности воды и, в зависимости от назначения, может подвергаться предварительной обработке для придания оптимальных механических свойств. Сорбционная емкость ТРГ в зависимости от плотности адсорбированной жидкости составляет от 50 (в случае, например, бензина) до 60 (при сборе нефти) граммов жидкости на грамм сорбента, что на порядок превышает показатели упомянутых выше традиционных сорбентов.

Теплофизические и технологические исследования [2–6], проведенные в период 1988–2008 г. в Институте газа НАНУ, показали, что комплексная задача ликвидации аварийных разливов нефти может быть успешно решена путем разработки технологии применения сорбента на основе ТРГ, которая включает:

- получение сорбента – терморасширенного графита (при необходимости – на месте аварийного разлива);
- предварительную обработку (подготовку) сорбента;
- нанесение сорбента на загрязненную поверхность;
- сбор насыщенного сорбента;
- отделение и утилизацию поглощенной жидкости;
- регенерацию отработанного сорбента и его повторное использование.

Все вышеперечисленные технологические этапы успешно испытаны в лабораторных и полупромышленных условиях [1–8].

Сорбент на основе ТРГ имеет низкую насыпную плотность и большую парусность, а следовательно, его нанесение на загрязненную поверхность сопряжено с определенными техническими трудностями, так как имеет место его унос (потери), что приводит к загрязнению окружающей территории. Кроме того, транспортировка ТРГ в необработанном виде сопряжена со значительными удельными затратами.

В Институте газа НАН Украины опробованы различные способы предварительной обработки и нанесения сорбента на загрязненную поверхность. Учитывая специфику аварийного разлива, свойства адсорбируемой жидкости, характер очищаемой поверхности и погодных условий, могут быть рекомендованы следующие способы предварительной обработки и последующего нанесения сорбента:

- гранулирование с использованием связующих и последующее нанесение гранул механическими способами [9, 10];
- прессование в сорбционные элементы с использованием связующих и без них, а также с использованием армирующих прослоек и без них с последующим нанесением механическими способами [11–13];
- подготовка водно-графитовой суспензии с последующим нанесением центробежным насосом [14];
- подготовка водно-графитовой пеносуспензии с последующим нанесением посредством воздушного ствола струйного типа [15].

Гранулирование терморасширенного графита.

В процессе отработки технологии гранулирования ТРГ в качестве связующих использовались как вещества органического происхождения, в частности битум, так и неорганические гелеобразующие вещества – поливинилацетат, карбоксиметилцеллюлоза и желатин. Характеристики исходного ТРГ, подвергаемого предварительной обработке (в данном случае гранулированию), представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики исходного терморасширенного графита

Показатель	Значение
Тип сырья	Окисленный природный графит согласно ТУ 002282056-14-99
Внешний вид	Матово-черный порошок
Насыпная плотность, кг/м ³	4,0–6,0
Содержание золы, % по массе	1,0
Влажность, % по массе, не более	1,5
Показатель концентрации водородных ионов водной вытяжки, рН	5
Номинальная сорбционная емкость по дизельному топливу, г диз. топл./г сорбента	48,0–65,0

В качестве контрольного нефтепродукта использовалось товарное дизельное топливо плотностью 878,7 кг/м³ и вязкостью 7,8 пуаз, а также отработанное моторное масло.

Механическая прочность гранул из ТРГ определялась по ДСТУ 9758-86 (стойкость гранул к истиранию – по потере массы в процентах при выдержке гранул в течение 30 мин на вибросите).

Сорбционная емкость ТРГ после предварительной переработки устанавливалась по методике [23]. В качестве связующих в процессе гранулирования ТРГ использовались водные растворы карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), поливинилацетата (ПВА) и желатина. Количество



раствора связующего, добавляемого к сухому ТРГ, оценивалось по сухому остатку (мас. %) в прокаленных гранулах. Формирование гранул производилось двумя методами: путем экструзии (диаметр экструзийных отверстий – 8 мм) и путем окомкования в лопастной мешалке. Прокаливание влажных гранул проводилось в муфельной печи.

При формировании методом экструзии гранулы представляют собой отдельные короткие «колбаски» длиной 8–27 мм и диаметром 8,0–8,2 мм (рис. 1).

Было проведено свыше 200 опытов, при которых определялась зависимость механической прочности гранул и фактической сорбционной емкости гранулированного сорбента от концентрации водного раствора связующих, сухого остатка связующего в гранулах, технологии формирования гранул и параметров их прокаливания.

Гранулы ТРГ, полученные методом комкования в лопастной мешалке, имеют значительно меньшую механическую прочность по сравнению с гранулами, полученными экструзией, поэтому в дальнейшем эксперименты

проводились только с использованием последнего метода. Результаты наиболее представительных опытов приведены в табл. 2.

В процессе проведения экспериментов установлено, что по мере снижения значения сухого остатка связующего в гранулированном сорбенте «сужается» диапазон значений концентрации водного раствора связующего, при которых удается сформировать гранулы методом экструзии. Так, например, если при сухом остатке связующего (КМЦ) 20 мас. % гранулы были получены при концентрации водного раствора в пределах 2–5 мас. %, а при сухом остатке 14 мас. % этот диапазон сузился до 2–3 мас. %, то при сухом остатке 10 мас. % гранулы удалось сформировать только при концентрации водного раствора связующего 2,5 мас. %. Аналогичная тенденция наблюдается при формировании гранул экструзией с использованием остальных связующих. Из приведенных в табл. 2 данных следует, что максимальное значение механической прочности гранул (0,15 кг/см²) и сорбционной емкости сорбента (23,9 г/г) получено при



Рисунок 1 – Внешний вид гранулированного сорбента, полученного методом экструзии (связующее – КМЦ)

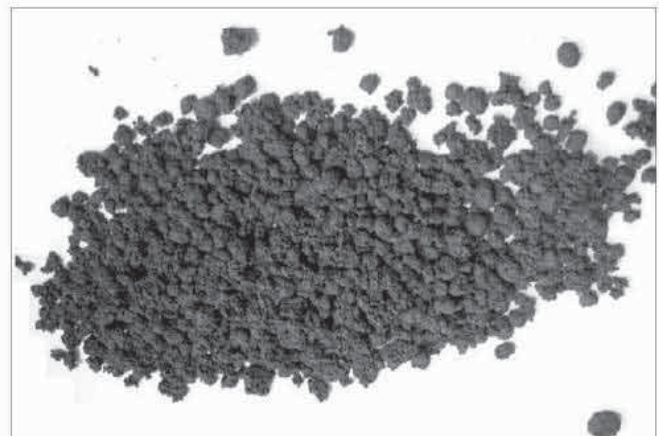


Рисунок 2 – Внешний вид гранулированного сорбента, полученного методом окомкования (связующее – КМЦ)

Таблица 2 – Характеристики гранулированного сорбента, полученного методом экструзии с использованием связующих

Показатель	Ед. изм.	Связующие					
		КМЦ		Желатин		ПВА	
Номер опыта		1	2	3	4	5	6
Насыпная плотность исходного ТРГ	г/л	6	6	6	6	6	6
Номинальная сорбционная емкость исходного ТРГ	г/г	52	52	52	52	52	52
Концентрация связующего в водном растворе	% мас.	2,5	2	2,5	2	2,5	2
Сухой остаток связующего в гранулированном сорбенте	% мас.	16	16	16	16	16	16
Температура прокаливания гранул	°С	200	200	200	200	200	200
Длительность прокаливания гранул	мин	120	120	120	120	120	120
Насыпная плотность гранул	г/л	30	30	38	36	32	31
Механическая прочность гранул на сжатие	кг/см ²	0,14	0,13	0,12	0,10	0,15	0,13
Показатель механической прочности – потеря массы на вибросите (30 мин)	%	21	25,3	13,3	15,5	12,5	14,3
Фактическая сорбционная емкость гранул	г/г	18,8	21,2	16,8	18,2	19,9	23,9

использовании в качестве связующего 2,0–2,5 %-ного водного раствора ПВА при сухом остатке связующего в прокаленном сорбенте 16 мас. %. Существенное снижение сорбционной емкости гранул по сравнению с исходным ТРГ объясняется разрушением слоистой структуры последнего и частичным заполнением «вакантных» мест связующим. Но и в этом случае полученная сорбционная емкость находится на уровне наиболее эффективных известных нефтепоглощающих сорбентов – таких, например, как «Праймсорб» (США).

Прессование терморасширенного графита в сорбционные элементы. Эффективным способом улучшения характеристик терморасширенного графита в плане хранения, транспортировки и нанесения на загрязненную поверхность является его прессование в сорбционные элементы различной формы и размеров. В зависимости от конкретных условий хранения, транспортировки и применения это могут быть прессованные маты, листы, брикеты прямоугольной или круглой формы и пр. При этом для повышения механической прочности сорбционных элементов и, как следствие, снижения потерь при транспортировке и нанесении они могут

быть армированы послойно или на наружных поверхностях различного вида армирующими элементами, в частности – сеткой из натуральных или синтетических материалов (рис. 3, 4). В ходе экспериментов опробовано два метода прессования – без связующего и с использованием в качестве связующего карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

В серии опытов ТРГ прессовали в диски диаметром 80 мм и толщиной 20 мм. Было испытано три типа прессованных дисков: без армирующей сетки (рис. 3), с капроновой или полиэтиленовой сеткой, нанесенной с двух сторон, и с трехслойным армированием, т.е. с дополнительным внутренним слоем (рис. 4).

В ходе экспериментов определялось влияние степени прессования (плотности прессованного элемента) на механическую прочность сорбционного элемента, сорбционную емкость и скорость поглощения нефтепродукта. Механическая прочность сорбционных элементов оценивалась двумя способами: непосредственным определением усилия разрушения при сжатии в поперечном



Рисунок 3 – Внешний вид прессованных сорбционных элементов без армирующей сетки

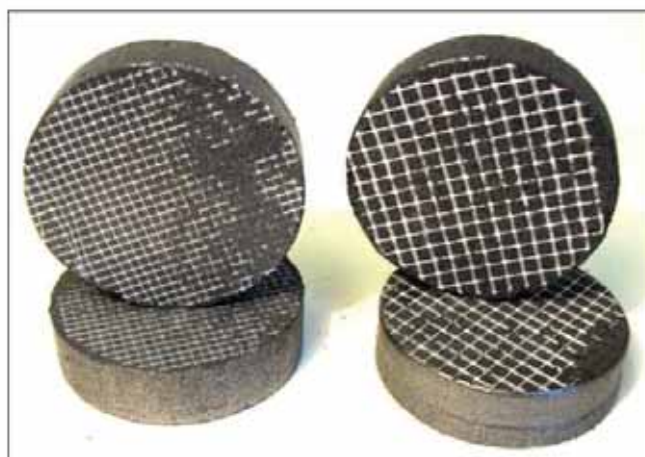


Рисунок 4 – Внешний вид прессованных сорбционных элементов с армирующей сеткой на наружных поверхностях

Таблица 3 – Результаты испытаний неармированных прессованных элементов (числитель – без связующего, знаменатель – с использованием в качестве связующего КМЦ)

Показатель	Значение					
	1	2	3	4	5	6
Номер опыта						
Концентрация связующего в водном растворе, мас. %	-/2,0	-/2,0	-/2,5	-/2,5	-/3,0	-/3,0
Сухой остаток связующего в прессованном ТРГ, мас. %	-/20,0	-/12,0	-/20,0	-/12,0	-/20,0	-/12,0
Температура прокаливания, °С	-/300	-/300	-/300	-/300	-/300	-/300
Длительность прокаливания, мин	-/120	-/120	-/120	-/120	-/120	-/120
Плотность прессованного элемента, г/л	15/30	30/30	50/30	60/30	80/30	100/30
Механическая прочность прессованного элемента (на сжатие), кг/см ²	6,2/26,5	12,5/22,0	31,2/28,0	50,0/25,0	62,5/31,5	75,0/30,8
Степень потери массы на вибросите (30 мин), мас. %	80,0/4,0	14,0/5,0	9,0/3,5	1,6/3,5	0,0/3,0	0,0/3,0
Время поглощения нефтепродукта (до полного насыщения), мин	0,08/2,5	0,33/2,6	5,5/3,0	18,7/2,5	60,5/3,0	120/3,0
Сорбционная емкость, г/г	35,4/12,5	12,8/11,5	8,4/11,5	5,3/10,8	3,8/11,0	3,4/9,8



прессованию направлению и степени потери массы элемента на вибростите. Результаты опытов представлены в табл. 3.

Как и предполагалось, при повышении степени прессования ТРГ, т.е. увеличении плотности прессованного элемента, имеет место значительное повышение его механической прочности и снижение сорбционной емкости (рис. 5).

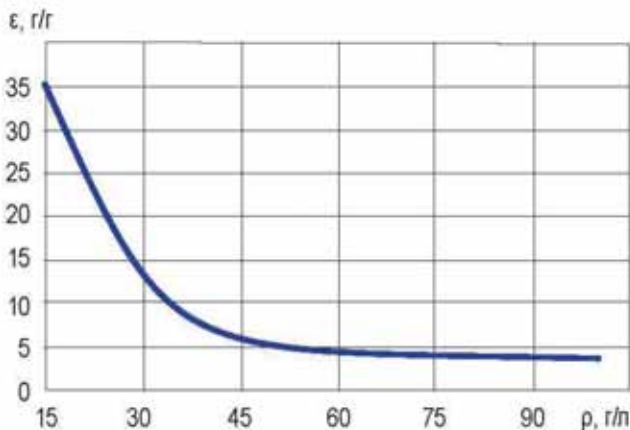


Рисунок 5 – Зависимость сорбционной емкости прессованных элементов из ТРГ от плотности (степени прессования)

Оптимальным для прессованных элементов без добавления связующего можно считать опыт № 2, в котором сочетаются достаточно высокая механическая прочность и приемлемая сорбционная емкость по нефтепродукту (соответственно 12,5 кг/см² и 12,8 г/г). В отношении сорбционных элементов с использованием в качестве связующего КМЦ показательным можно считать опыт № 3. Из приведенных данных (табл. 3) следует, что степень прессования ТРГ в значительной мере влияет на скорость поглощения нефтепродукта, однако даже максимальное ее значение вполне приемлемо для решения практических задач по очистке загрязненных нефтепродуктами поверхностей.

На армированных прессованных элементах проведена аналогичная серия опытов, в результате которых установлено следующее:

- армирующая сетка и способ ее нанесения не оказывают влияния на сорбционную емкость элемента и скорость поглощения;
- при использовании армирующей сетки прочность прессованного элемента на сжатие увеличивается на 1,5–3,5 %;
- степень механических потерь массы прессованного элемента на вибростите уменьшается в среднем на 40 % при двухслойном армировании и на 60 % при трехслойном.

Поскольку технология очистки с использованием прессованных сорбционных элементов рассчитана исключительно на очистку водной поверхности, определенный интерес представляет зависимость сорбционной емкости и скорости поглощения нефтепродукта от температуры воды. Для оценки проведен ряд опытов при значениях температуры воды 0 °С, 5 °С и 20 °С на неармированных прессованных сорбционных элементах, полученных с использованием связующего КМЦ (табл. 4).

Таблица 4 – Результаты экспериментов по очистке водной поверхности при различной температуре воды

Показатель	Плотность 30 г/л			Плотность 50 г/л		
	Температура воды, °С			Температура воды, °С		
	0	5	20	0	5	20
Сорбционная емкость, г/г	11,4	12,0	12,9	8,0	8,0	8,6
Время поглощения, мин	0,1	0,1	0,08	0,34	0,35	0,33

Из приведенных данных (табл. 4) следует, что в диапазоне температур, который соответствует пределам колебаний температуры воды в естественных водоемах, не выявлено четкой зависимости фактической сорбционной емкости прессованных элементов и скорости поглощения нефтепродуктов от температуры воды – значения этих параметров незначительно отличаются от тех, что получены при базовых опытах при температуре воды 14–16 °С.

Подготовка водной суспензии терморасширенного графита. Для очистки загрязненной нефтью и нефтепродуктами поверхности открытых и закрытых водоемов, в т.ч. искусственных, наиболее рациональным представляется метод нанесения сорбента из терморасширенного графита в виде водной суспензии [14]. Этот метод характеризуется следующими преимуществами:

- исключение распыления, уноса и потерь сорбента при нанесении на водную поверхность;
- отсутствие необходимости предварительной обработки сухого сорбента-порошка;
- отсутствие необходимости использования дополнительных и вспомогательных материалов типа связующих, ПАВ, армирующих элементов и др.;
- возможность забора воды для подготовки суспензии непосредственно из загрязненного водохранилища и подготовки суспензии непосредственно на месте аварийного разлива;
- возможность доставки к месту разлива по трубам или посредством гидромонитора;
- относительная простота технологии подготовки и нанесения суспензии, а также сбора насыщенного сорбента.

Исследования по отработке технологии очистки поверхности воды от гидрофобного загрязнителя (на примере дизельного топлива) проводились на стендовом водохранилище объемом 2,5×1,5×0,25 м. В процессе экспериментов определялись: влияние массового соотношения сорбент:вода на скорость поглощения нефтепродукта, фактическая сорбционная емкость и характеристики работы технологического оборудования для подготовки суспензии и нанесения ее на поверхность.

В качестве агрегата для подготовки и нанесения суспензии использовалась переоборудованная под данные технологические нужды бытовая стиральная машина с дисковым рифленным активатором и центробежным насосом. Экспериментальные данные приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Результаты экспериментов по очищению водной поверхности водной суспензией ТРГ

Масса образца ТРГ, г	Объемное соотношение ТРГ: вода	Масса образца диз. топлива, г	Время выдержки ТРГ на поверхности, мин*	Фактическая сорбционная емкость сорбента, г/г
25,2	1:2,3	1073	8,0	42,6
23,2	1:4,3	1040	8,0	44,8
22,6	1:8,8	935	10,5	41,4
23,2	1:17,2	1010	11,0	43,5
22,4	1:26,7	1050	11,0	46,9
25,2	1:39,6	1115	24,0	44,3

* до полного насыщения нанесенного сорбента

Вследствие того, что плотность терморасширенного графита пренебрежительно мала по сравнению с плотностью воды, конечная плотность суспензии не определялась и в качестве исходной характеристики суспензии использовалось объемное соотношение сорбент:вода.

Из приведенных экспериментальных данных (табл. 5) следует, что во всем исследованном диапазоне значений объемного соотношения сорбент:вода в суспензии фактическая сорбционная емкость ТРГ по дизельному топливу практически одинакова и на 15–22 % ниже номинального показателя сухого сорбента, что можно объяснить частичной (чисто механической) «закупоркой» пор сорбента водой – вследствие специфических физических свойств определенных пор силы, обусловленные поверхностным натяжением воды, превышают силы диффузии, обусловленные химическим средством графита к поглощаемому нефтепродукту.

В дополнение к данным (табл. 5) следует отметить, что при искусственном перемешивании поверхности воды фактическая сорбционная емкость сорбента, нанесенного в виде водно-графитовой суспензии, повышалась на 15–30 %, а время полного насыщения сорбента снижалось на 20–30 %. Таким образом, естественная

турбулизация поверхности воды, вызванная ветром, волнами, течением и другими природными факторами, содействует повышению эффективности очистки загрязненной водной поверхности.

Замечено, что при непрерывной работе активатора-смесителя имела место стойкая водно-графитовая суспензия по всему объему и высоте бака смесителя, однако при остановке активатора суспензия на протяжении 0,5–1,0 мин расслаивалась и при нижнем расположении заборного патрубка центробежного насоса засасывалась практически чистая вода. Таким образом, непрерывное перемешивание суспензии является необходимым условием работы системы в целом.

При наименьшем объемном соотношении сорбент:вода (1:2,3 об. %) имели место перебои в работе центробежного насоса системы подачи, что обусловлено высокой степенью «густоты» суспензии. В других исследованных диапазонах объемного соотношения сорбент:вода отмечалась устойчивая работа насоса, что обеспечивало непрерывную подачу водно-графитовой суспензии на загрязненную водную поверхность стендового водохранилища.

Технология подготовки водной суспензии терморасширенного графита с добавлением ПАВ.

Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов на поверхности закрытых и открытых водохранилищ почти всегда выбрасываются на прибрежную полосу или грунт, что является серьезной экологической угрозой для данной территории. В случаях, когда прибрежная полоса побережья представляет собой чистый песок, смесь песка с глинистым грунтом, мелкий ракушечник или его смесь с песком, с достаточной эффективностью может быть использован метод, предусматривающий сбор загрязненного грунта, добавление сорбента на основе ТРГ и воды, перемешивание состава до образования пульпы и последующее отстаивание [14].

Поскольку данный способ не может быть применен при очистке прибрежной полосы, состоящей из гальки, камня или песчаной поверхности, которая содержит значительное количество различного рода минеральных образований среднего и крупного размера, авторами предложено усовершенствование описанного выше способа очищения путем использования водно-графитовой суспензии [15]. Сущность усовершенствования заключается в том, что перед получением водной суспензии в воду добавляют ПАВ в определенных концентрациях, а непосредственно перед нанесением на загрязненную поверхность в полученную суспензию посредством инъекции подается воздух, способствующий образованию пены, которая и наносится. Пена обволакивает большие и средние по размеру компоненты при-



брежной полосы, проникает в щели и зазоры, а потом на протяжении полураспада пены осуществляется собственно процесс сорбции загрязнителя. Насыщенный нефтью или нефтепродуктом сорбент смывается из прибрежной полосы в водоем или в подготовленный котлован и собирается с поверхности воды известными способами [16–18].

Предлагаемая технология очистки заключается в следующем. К нефтесорбенту – ТРГ добавляют при непрерывном перемешивании 0,3–3,5 %-ный по массе раствор ПАВ в объемном соотношении сорбент:водный раствор ПАВ 1:(0,5–5,7). В полученную суспензию плотностью 900–970 кг/м³ инжигируют воздух до образования пеносуспензии, которую затем наносят на загрязненный участок. После разрушения пены (обычно – на протяжении 1,5–5,0 мин) насыщенный сорбент смывают струей воды. В качестве пенообразующего вещества могут быть использованы любые товарные ПАВ, которые обеспечивают довольно высокую стабильность пены ($\tau_{1,2}$ = 50–50 с), например, сульфонал, сульфонал ЧП-1, смачиватель СВ-102 и др.

Как уже отмечалось, подготовка суспензии производится в переоборудованной под данные технологические потребности бытовой стиральной машине с дисковым рифленным активатором и центробежным насосом, а инжигирование воздуха в водно-графитовую суспензию и последующее нанесение пеносуспензии может осуществляться известными методами, например с помощью воздушно-пенного ствола струйного типа [19].

При обработке данной технологии очистки прибрежной полосы и грунта в качестве ПАВ использовался сульфонал. Из анализа полученных данных следует, что основным показателем, который обуславливает степень очистки поверхности грунта, является стабильность полученной пеносуспензии. Так, при максимальном значении стабильности пены – 60 с, что соответствует концентрации ПАВ в водном растворе – 0,3 %, степень очистки составила 98 % (при фактической сорбционной емкости сорбента по дизельному топливу – 47,6 кг/кг). В исследованном диапазоне изменения объемного соотношения сорбент:водный раствор ПАВ не выявлено заметного влияния этого показателя на степень очистки. Таким образом, для данной технологии с использованием в качестве ПАВ сульфонала могут быть рекомендованы следующие технологические параметры:

- концентрация ПАВ (сульфонал) в водном растворе – 0,3 мас. %;
- объемное соотношение сорбент:водный раствор ПАВ – 1:(0,4–4,7);

- время выдержки на поверхности грунта – 1,5–5,0 мин.

Данная технология была также опробована в лабораторных условиях для очистки биологического объекта – крыла морской чайки, загрязненного отработанным моторным маслом. Графитовая пеносуспензия была подготовлена с использованием 0,3 %-ного водного раствора сульфонала при объемном соотношении графит:водный раствор ПАВ 1:0,5. Загрязненное крыло выдерживалось в пеносуспензии при небольшом перемешивании на протяжении 10 мин. После указанной обработки крыла на перьях не было выявлено заметных следов нефтепродукта, но они приобрели слегка желтоватый цвет. Визуальная смачиваемость очищенного и контрольного (незагрязненного) участков крыла была одинакова. Численная степень очистки не определялась из-за отсутствия соответствующей методики.

Нанесение, сбор насыщенного сорбента, его последующая переработка и утилизация. Способ нанесения нефтепоглощающего сорбента на основе ТРГ обусловлен технологией его предыдущей подготовки и, следовательно, формой и физическими характеристиками конечного продукта этой технологии.

В качестве гранулированного сорбента и прессованных элементов, полученных с использованием связующих и без таковых, могут быть применены все традиционные и известные в настоящее время способы нанесения, подачи и транспортировки грубозернистых материалов: высыпание из тары, нанесение с помощью ручного инструмента (лопаты, скрепки, ковши и др.), подача на загрязненную поверхность с помощью скребкового конвейера, пневмотранспортом, нанесение прессованных армированных сеткой и неармированных сорбционных элементов вручную и т.д. В случае загрязнения водной поверхности выбор оптимального способа нанесения должен вестись с учетом следующих факторов:

- тип водохранилища;
- удаленность загрязненной зоны от берега;
- погодные условия в месте аварийного разлива (ветер, волна, температура воздуха и воды, наличие осадков и др.);
- тип используемого транспортного или плавсредства для доставки нефтепоглощающего сорбента к месту аварийного разлива;
- тип тары, в которой подготовленный нефтесорбент доставлен к месту аварийного разлива;
- наличие подручных средств и рабочей силы.

Основной задачей этой операции является нанесение оптимального (согласно фактической сорбционной емкости и объему аварийного разлива) количества сорбента, равномерное его распределение по площади за-

грязненного пятна и исключение отнесения сорбента за границы зоны аварийных работ.

Как уже было отмечено выше, нанесение водно-графитовой суспензии на водную поверхность не связано с какими-то техническими трудностями – вполне приемлемым техническим решением представляется подача центробежным насосом, а при нанесении пенографитовой суспензии на загрязненный грунт эффективно использование воздушно-пенного ствола струйного типа.

После абсорбции нефтепродукта сорбентом на основе ТРГ на поверхности воды или грунта образуется кашеподобная масса, плотность которой практически равняется плотности поглощенного нефтепродукта (вследствие крайне малой насыпной плотности исходного сухого сорбента). При нанесении сорбента в виде гранул, прессованных элементов с добавлением связующих или без таковых, водной суспензии или пеносуспензии картина не изменяется: в результате поглощения нефтепродукта предварительно сформированные элементы разрушаются и образуется вышеупомянутая насыщенная масса.

Плотность насыщенного нефтепродуктом сорбента в зависимости от плотности поглощенного нефтепродукта составляет 0,7–0,85 г/л, поэтому при очистке поверхности воды он не тонет и не осаждается на дно. В лабораторных условиях насыщенный графит на протяжении одной недели выдерживался на поверхности воды при периодическом перемешивании (имитация волнения на поверхности воды). В результате на дне лабораторной емкости не было выявлено следов насыщенного сорбента. Таким образом, после поглощения нефтепродукта сорбентом, нанесенным любым описанным выше способом, в распоряжении экологических служб достаточно времени для подготовки оборудования и сбора насыщенного сорбента.

Одной из основных задач при ликвидации аварийных разливов на поверхности водохранилищ является предотвращение выноса нефтяного пятна на береговую полосу и в акваторию за границы аварийного разлива. Наиболее простым и эффективным способом выполнения этой задачи является использование плавучих бонов. Наиболее эффективным техническим решением авторам представляется использование надувных рукавных бонов из маслостойких материалов – полиэтилена, полипропилена, капрона, нейлона и др. Во избежание «проскока» нефтепродукта или насыщенной массы под болами при значительном волнении на поверхности воды их необходимо погрузить в воду на определенную глубину, для чего могут быть использованы грузы, равномерно распределенные по периметру бонов. Путем стягивания бонов аварийное пятно с насыщенным неф-

тесорбентом может быть локализовано и затем собрано с поверхности воды.

Сбор насыщенного сорбента может осуществляться любыми известными методами: перфорированным материалом или сеткой с размером ячеек до 12 мм [15, 16] или вакуумированием [18]. При небольшой площади аварийного пятна сбор насыщенного сорбента может производиться подручными средствами, например сачками или лопатами с перфорированным полотном. Следует отметить, что скорость и эффективность сбора насыщенного сорбента с поверхности воды или грунта в значительной мере зависит от типа и качества используемых технических средств, начиная с плавсредств и заканчивая тарой для сбора и транспортировки насыщенного сорбента.

Исследованные технические решения по переработке насыщенного сорбента, включающей утилизацию собранного нефтепродукта и регенерацию сорбента, представлены в работах [20–22].

На основании полученных в процессе исследований данных могут быть разработаны оптимальные технические решения по предварительной подготовке сорбента на основе ТРГ, его транспортировке, нанесению на загрязненную поверхность и сбору насыщенного сорбента применительно к конкретным условиям на месте аварийного разлива нефти или нефтепродуктов и его характера.

Институтом газа НАН Украины разработаны и изготовлены:

- полупромышленная установка по производству ТРГ производительностью 15 кг/час (3 м³/час);
- ранцевый автономный генератор для получения ТРГ и его нанесения на загрязненную поверхность воды или грунта (производительность – 3 кг/час);
- автономная установка местного назначения для получения ТРГ и его нанесения на поверхность грунта (производительность – 10 кг/час).





БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Махорин, К.Е.** Всплывание графита в плотном и взвешенном слоях / К.Е. Махорин, А.П. Кожан // Химическая технология. – 1987. – № 2. – С. 41–43.
2. **Кожан, А.П.** Суперсорбент для поглощения разлитых нефтепродуктов / А.П. Кожан, А.А. Сергиенко, Б.К. Ильенко, Б.И. Бондаренко // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – № 2. – С. 44–47.
3. **Бондаренко, Б.И.** Новые возможности и перспективы использования графита / Б.И. Бондаренко, А.П. Кожан, А.П. Сергиенко, Н.И. Семенюк // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 1. – С. 24–29.
4. **А.с. № 1266103, МКИ С 01 В 34/04.** Способ получения расширенного графита / Б.Е. Патон, А.П. Кожан, В.К. Пикапов, К.Е. Махорин. – Оpubл. 22.06.1986, Бюл. № 14. – 5 с.
5. **Пат. 386655 України, МПК⁷ С 01 В 31/04.** Спосіб одержання сорбційного графіту / Бондаренко Б.І., Кожан О.П. – Оpubл. 15.05.01, Бюл. № 7. – 6 с.
6. **Пат. 40918 України, МПК⁷ В 01 J 20/20, С 02 F 1/28.** Сорбент для очищення води і ґрунту від нафти і нафтопродуктів / Бондаренко Б.І., Кожан О.П. – Оpubл. 15.08.01, Бюл. № 7. – 4 с.
7. **Пат. 41857 А України, МПК⁷ Е 02 В 15/04, С 02 F 1/28, С 09 К 3/32, В 01 J 20/20, В 01 J 20/30.** Спосіб очищення поверхні води від нафти і нафтопродуктів графітовим сорбентом / Бондаренко Б.І., Кожан О.П. – Оpubл. 17.09.01, Бюл. № 8. – 7 с.
8. **Пат. 41858 А України, МПК⁷ В 09 С 1/00, В 09 С 101/00.** Спосіб очищення ґрунту від нафтопродуктів графітовим сорбентом / Бондаренко Б.І., Кожан О.П. – Оpubл. 17.09.01, Бюл. № 8. – 3 с.
9. **Пат. 23972 України, МПК⁷ В 01 J 20/00, В 09 J 20/20.** Спосіб гранулювання вуглецевого сорбенту / Бондаренко Б.І., Кожан О.П., Дмитрієв В.М., Сергієнко О.А., Москалик Л.Д. – Оpubл. 11.06.07, Бюл. № 8. – 4 с.
10. **Пат. 31784 України, МПК⁷ В 01 J 20/00, В 09 J 20/20.** Спосіб гранулювання нафтопоглинаючого сорбенту з терморозширеного графіту / Бондаренко Б.І., Кожан О.П., Дмитрієв В.М., Хохуля І.М., Рябчук В.С. – Оpubл. 25.04.08, Бюл. № 8. – 5 с.
11. **Пат. 31782 України, МПК⁷ Е 02 В 15/04, С 02 F 1/28.** Спосіб очищення поверхні води від нафти та нафтопродуктів вуглецевим сорбентом / Бондаренко Б.І., Кожан О.П., Ільєнко Б.К., Дмитрієв В.М., Москалик Л.Д., Писаренко І.О. – Оpubл. 25.04.08, Бюл. № 8.
12. **Пат. 31783 України, МПК⁷ Е 02 В 15/04, С 02 F 1/28.** Спосіб очищення водоймищ від гідрофобних забруднень / Бондаренко Б.І., Кожан О.П., Дмитрієв В.М., Хохуля І.М., Александров В.В. – Оpubл. 25.04.08, Бюл. № 8. – 7 с.
13. **Пат. 82819 України, МПК⁷ Е 02 В 15/04, С 02 F 1/28.** Спосіб очищення поверхні води від гідрофобних забруднень / Бондаренко Б.І., Кожан О.П., Ільєнко Б.К., Дмитрієв В.М., Александров В.В., Москалик Л.Д. – Оpubл. 12.05.08, Бюл. № 9. – 4 с.
14. **Пат. 82820 України, МПК⁷ В 01 J 20/20, В 09 С 101/00.** Спосіб очищення поверхні води від нафти та нафтопродуктів / Бондаренко Б.І., Кожан О.П., Дмитрієв В.М., Рябчук В.С., Сергієнко О.А. – Оpubл. 12.05.08, Бюл. № 9. – 3 с.
15. **Пат. 83181 України, МПК⁷ В 09 С 1/00, В 01 J 20/20.** Спосіб очищення ґрунту та узбережжя від гідрофобних забруднень / Бондаренко Б.І., Кожан О.П., Дмитрієв В.М., Рябчук В.С., Комиссаренко А.А. – Оpubл. 25.06.08, Бюл. № 12. – 5 с.
16. **Кормак, Д.** Борьба с загрязнением моря нефтью и химическими веществами : пер. с англ. / Д. Кормак. – М. : Транспорт, 1989. – 365 с.
17. **Пат. 92000506 России, МПК⁷ С 01 В 31/04.** Способ очистки поверхности воды от нефти и гидрофобных жидкостей / Смирнов А.В. – Оpubл. 27.06.96. – 3 с.
18. **Пат. 2140488 России, МПК⁷ Е 02 В 15/04.** Способ очистки поверхности воды от пленок нефти и нефтепродуктов / Самосадный В.П. – Оpubл. 27.10.99. – 5 с.
19. **Тихомиров, В.К.** Пены : теория и практика их получения и разрушения / В.К. Тихомиров. – М. : Химия, 1975. – 263 с.
20. **Кожан, А.П.** Нефтепоглощающий сорбент на основе терморасширенного графита. Исследование термохимической регенерации / А.П. Кожан, В.М. Дмитриев, Б.И. Бондаренко, О.А. Сергиенко, В.С. Рябчук // Хімічна промисловість України. – 2007. – № 6. – С. 23–28.
21. **Пат. 48026 України, МПК⁹ В 09 С 1/00.** Спосіб очищення ґрунту від нафти і нафтопродуктів графітовим сорбентом / Бондаренко Б.І., Кожан О.П., Дмитрієв В.М., Рябчук В.С., Сергієнко О.А. – Оpubл. 10.03.10, Бюл. № 5. – 6 с.
22. **Пат. 83180 України, МПК⁷ В 09 С 1/00, С 02 F 1/28.** Спосіб очищення ґрунту від нафтопродуктів графітовим сор-

бентом / Бондаренко Б.І., Кожан О.П., Дмитрієв В.М., Рябчук В.С., Сергієнко О.А. – Опубл. 25.06.08, Бюл. № 12. – 3 с.

23. **Masahiro Toyoda** Heavy oil sorption using exfoliated graphite. New application of exfoliated graphite to protect heavy oil

Надано огляд існуючих методів, що застосовуються для ліквідації аварійних розливів нафтопродуктів. Наведено порівняльний аналіз сорбційних властивостей терморозширеного графіту з відомими матеріалами, які використовуються для селективного поглинання. Показано доцільність попереднього компактування терморозширеного графіту, завдяки чому підвищується технологічність його використання (зручність транспортування, нанесення на поверхню води та збирання), при цьому його сорбційні якості зменшуються лише незначно. Надано апарати авторської розробки для локальної генерації терморозширеного графіту.

pollution / Masahiro Toyoda, Michio Inagaki // Carbon – 38 (2000). – P. 199–210.

Поступила в редакцію 15.04.2012

Overview of the existing methods used for oil outflow elimination is presented. The comparative analysis of sorption properties of thermoextended graphite with known materials used for the selective absorption is carried out. The expediency of preliminary compacting thermoextended graphite is shown. It enables improving technological effectiveness of its use (ease of transport, coating surface of water and collection), thus, its sorption properties decreased slightly. Apparatus for local generation of thermoextended graphite of own authors' design are presented.