

УДК 621.311.22

Повышение сорбционной способности лузги ячменя воздействием потока плазмы

О.А. Кондаленко, аспирант

С.В. Степанова, канд. техн. наук, доцент

И.Г. Шайхиев, заведующий кафедрой, д-р техн. наук, доцент

И.Ш. Абдуллин, проректор по научной работе, д-р техн. наук, профессор

Казанский национальный исследовательский технологический университет

e-mail: ildars@inbox.ru, ssvkan@mail.ru

Ключевые слова:

нефть,
очистка воды,
лузга ячменя,
плазма,
сорбция,
сорбционная способность.

Показано, что при воздействии потока плазмы в гидрофобном режиме на поверхность лузги ячменя поверхность модифицированного материала изменяется по сравнению с исходным за счет сглаживания выступающих фрагментов от 700–800 до 350–500 нм. Наибольшая степень очистки от нефти и наименьшее водопоглощение наблюдаются при использовании образца, обработанного в смеси пропана с бутаном. Найдены оптимальные параметры, установлено, что степень удаления нефти при использовании обработанных образцов составила не менее 99,8%.

1. Введение в проблему

Проблема загрязнения водных объектов нефтью и нефтепродуктами (НП) чрезвычайно актуальна как на территории Российской Федерации, так и в глобальном масштабе. Одной из приоритетных задач в области защиты окружающей среды остается поиск эффективных и экологически безопасных технологий очистки поверхностных вод. В настоящее время накоплен значительный опыт решения проблем ликвидации и утилизации нефтяных загрязнений. Предпочтение отдается сорбционным методам, обладающим рядом преимуществ.

Наиболее привлекательны сорбционные материалы из отходов переработки растительного сельскохозяйственного сырья. Последние, как правило, как органическая часть существующих экосистем в наибольшей степени соответствуют экологическим требованиям [1]. В качестве таковых можно выделить материалы на основе лузги гречихи, риса, камышовой сечки, скорлупы ореха и других отходов, которые удовлетворяют таким параметрам, как высокая сорбционная емкость, доступность, низкая стоимость, экологическая чистота [2–6]. К числу основных факторов, характеризующих качество сорбентов, относится водопоглощение. Впитывая воду

в той или иной степени, растительные сорбенты увеличивают вес, в результате чего ухудшаются их плавучесть и нефтеемкость, поскольку часть порового пространства занимает водная фаза [1]. В литературе показано, что целенаправленная модификация химическими реагентами и физико-химическими способами позволяет решить данные проблемы [7–9]. Перспективным направлением получения материалов с заданными свойствами может быть обработка последних в потоке плазмы. Мы исследовали влияние параметров плазмохимической модификации на сорбционные свойства лузги ячменя (ЛЯ).

2. Исследование воздействия плазмы на сорбционные свойства лузги ячменя

Для обработки исходного материала использовалась высокочастотная (ВЧ) плазма пониженного давления. Образцы сорбционного материала (СМ) по 10 г в мешках из марли помещались в вакуумную камеру ВЧ плазменной установки. Под действием электромагнитного поля проводился нагрев газа до состояния плазмы. Режим плазменной обработки регулировался путем изменения расхода газа (Q), анодного напряжения (U_a), силы тока (I_a), давления в разрядной камере (P), длительности обработки (t) и

Таблица 1

Режимы обработки лузги ячменя плазмой

№ режима обработки	Входные параметры обработки						
	Газ-носитель	Соотношение	P, Па	I _a , А	U _a , кВ	t, с	Q, г/с
1	Пропан-бутан	70:30					
2	Аргон-воздух	70:30					
3	Аргон-пропан	70:30	26,6	0,5	7,5	60	0,06
4	Воздух						
5	Пропан-бутан	70:30					
6	Аргон-воздух	70:30					
7	Аргон-пропан	70:30	13,3	0,5	7,5	60	0,02
8	Воздух						
9	Аргон-воздух	70:30					
10	Аргон-пропан	70:30	26,6	0,8	7,5	1800	0,06

вида плазмообразующего газа. В качестве последнего применялись воздух, смеси пропана с бутаном, аргона с воздухом, аргона с пропаном в соотношениях 70:30 соответственно. Параметры, при которых проводилась плазмообработка, приведены в табл. 1.

На следующем этапе изучалась эффективность удаления нефтяных пленок с водной поверхности при температуре 20 °С. В качестве поллютанта использовалась нефть карбонового отложения, добытая нефтегазодобывающим управлением «Елховнефть» ОАО «Татнефть» (Республика Татарстан). На поверхность воды (50 мл) приливалось 3 мл нефти и наносился 1 г СМ. Количество остаточной нефти после сорбции определялось методом экстракции с использованием ССl₄. Визуально отмечено практически полное удаление нефти с поверхности воды. Полученные значения нефте- и водопоглощения, эффективности очистки от нефти, а также изменения гидрофобности представлены в табл. 2, данные кото-

рой показывают, что наибольшей степенью очистки от нефти и гидрофобностью обладают образцы № 1 и № 7.

Из приведенных данных видно, что наибольшей гидрофобностью обладают образцы ЛЯ, обработанные ВЧ плазмой пониженного давления в атмосфере смеси пропана с бутаном и аргона с пропаном. Визуально отмечено практически полное удаление нефти с поверхности воды.

В дальнейшем обработка еще 30 образцов ЛЯ проводилась путем изменения U_a, I_a и t в атмосфере смеси пропана с бутаном и аргона с пропаном в соотношении 70:30. Режимы проведения обработки приведены в табл. 3.

Таблица 3

Режимы обработки в смеси пропан-бутан (70:30) и аргон-пропан (70:30)

№ режима	Изменяемые параметры		
	I _a , А	U _a , кВ	t, с
11		1,5	
12		2,0	
13	0,6	2,5	
14		3,0	
15		3,5	
16	0,3		60
17	0,4		
18	0,5	2,5	
19	0,7		
20	0,8		
21			180
22			300
23	0,6	2,5	600
24			900
25			1200

* Постоянные параметры: P = 26,6 Па; Q = 0,06 г/с.

Таблица 2
Значения нефте- и водопоглощения для образцов СМ

№ образца	Суммарная сорбционная емкость, г/г	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень очистки, %	Изменение водопоглощения, %
ЛЯ	4,270	2,693	1,577	99,63	-
1	3,942	2,698	1,244	99,82	-21,12
2	3,975	2,693	1,282	99,63	-18,71
3	4,138	2,694	1,444	99,67	-8,38
4	4,076	2,694	1,382	99,67	-12,37
5	3,994	2,693	1,301	99,63	-17,52
6	3,992	2,696	1,296	99,74	-17,84
7	3,947	2,696	1,251	99,74	-20,67
8	4,076	2,697	1,379	99,78	-12,54
9	4,138	2,695	1,443	99,70	-8,51
10	4,177	2,694	1,483	99,67	-5,96

Показатели поглощения для обработанных плазмой образцов лузги ячменя
(а – плазмообразующий газ аргон-пропан, б – плазмообразующий газ пропан-бутан)

№ образца	Суммарная сорбционная емкость, г/г	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень очистки, %	Изменение водопоглощения, %
ЛЯ	4,270	2,693	1,577	99,63	-
11а/11б	3,411/2,970	2,694/2,697	0,717/0,273	99,67/99,78	-54,53/-82,69
12а/12б	3,482/3,146	2,693/2,694	0,789/0,452	99,63/99,67	-49,97/-71,34
13а/13б	3,517/3,063	2,692/2,695	0,825/0,368	99,59/99,70	-47,69/-76,66
14а/14б	3,501/3,047	2,695/2,694	0,806/0,353	99,70/99,67	-48,89/-77,62
15а/15б	3,537/3,070	2,694/2,698	0,843/0,372	99,67/99,82	-46,54/-76,41
16а/16б	3,607/3,133	2,693/2,696	0,914/0,437	99,63/99,74	-42,04/-72,29
17а/17б	3,571/3,207	2,695/2,694	0,876/0,513	99,70/99,67	-44,45/-67,47
18а/18б	3,456/3,018	2,693/2,695	0,763/0,323	99,63/99,70	-51,62/-79,52
19а/19б	3,601/3,095	2,696/2,697	0,905/0,398	99,74/99,78	-42,61/-74,76
20а/20б	3,529/3,163	2,694/2,694	0,835/0,469	99,67/99,67	-47,05/-70,26
21а/21б	3,547/3,313	2,693/2,695	0,854/0,618	99,63/99,70	-45,85/-60,81
22а/22б	3,282/2,967	2,695/2,698	0,587/0,269	99,70/99,82	-62,78/-82,94
23а/23б	3,516/2,991	2,697/2,695	0,819/0,296	99,78/99,70	-48,06/-81,23
24а/24б	3,629/3,074	2,692/2,696	0,937/0,378	99,59/99,74	-40,58/-76,03
25а/25б	3,650/3,132	2,692/2,697	0,958/0,435	99,59/99,78	-39,25/-72,42

Образцам ЛЯ, обработанным плазмой в атмосфере смеси аргона с пропаном, присвоили обозначения 11а–25а, в атмосфере смеси пропана с бутаном — 11б–25б соответственно. Для полученных образцов определяли водопоглощение и суммарную сорбционную емкость нефти и воды в статических условиях. Методика проведения эксперимента соответствовала описанной ранее. Результаты приведены в табл. 4.

Как следует из приведенных данных, наибольшей гидрофобностью обладают образцы ЛЯ, обработанные плазмой в режимах № 11б, № 22б, 23б.

Поскольку степень удаления нефти данными образцами превышала 99,6% , объем нефти на водной поверхности увеличили до 5 и 7 мл на 50 мл воды

и исследовали эффективность СМ, обработанных плазмой при наиболее оптимальных режимах. Методика проведения эксперимента соответствовала описанной ранее. Время эксперимента составило 15 минут. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Установлено, что степень удаления нефти при использовании обработанных образцов составила не менее 99,8%. Наибольшая степень очистки от нефти и наименьшее водопоглощение наблюдаются при использовании образца № 22б, обработанного в смеси пропана с бутаном.

Ранее показано [10], что при обработке целлюлозных материалов плазмой не изменяется строение биополимеров, входящих в состав ЛЯ, но изменяет-

Таблица 5

Показатели поглощения для образцов при увеличении объема загрязнений

№ образца	Суммарная сорбционная емкость, г/г	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень очистки, %	Изменение водопоглощения, %
Объем нефти на водной поверхности – 5 мл					
ЛЯ	5,180	4,495	0,685	99,78	-
11б	4,870	4,498	0,372	99,84	-45,69
22б	4,647	4,503	0,144	99,93	-79,56
23б	4,970	4,497	0,473	99,82	-30,95
Объем нефти на водной поверхности – 7 мл					
ЛЯ	6,640	6,297	0,343	99,84	-
11б	6,490	6,298	0,192	99,86	-44,02
22б	6,380	6,302	0,078	99,93	-77,26
23б	6,440	6,302	0,138	99,92	-59,77

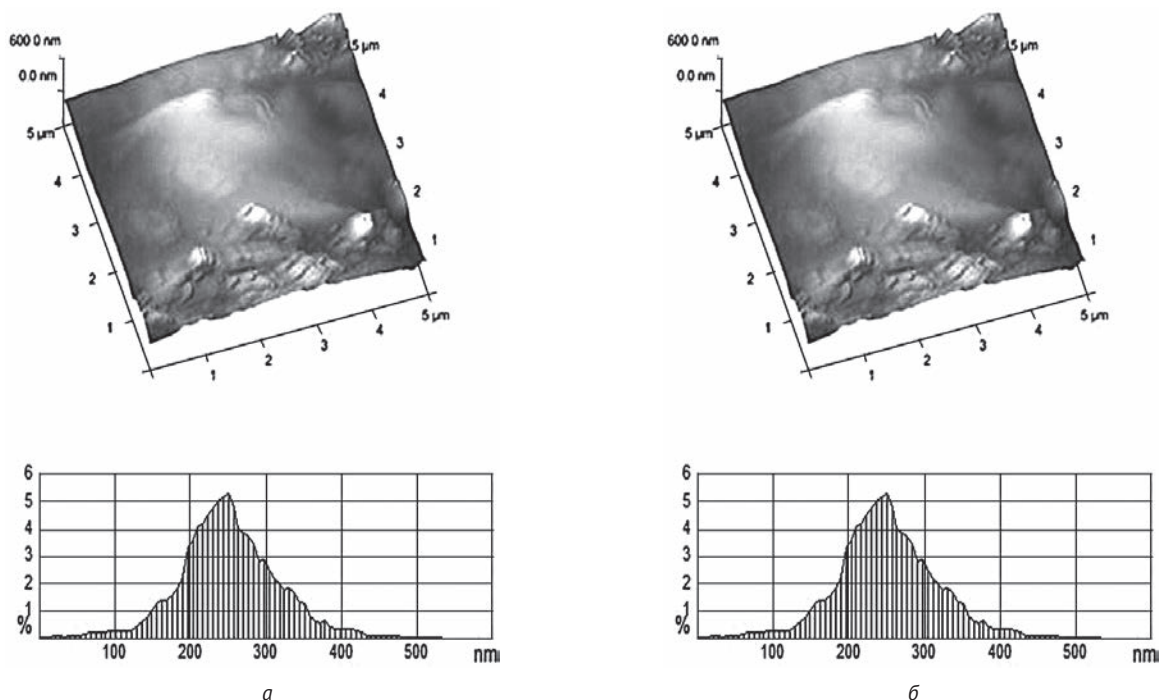


Рис. 1. Поверхность образцов:

а) исходный образец ЛЯ; б) образец 226, обработанный в атмосфере смеси пропана с бутаном в режиме $P = 26,6$ Па, $I_a = 0,6$ А, $U_a = 2,5$ кВ, $t = 600$ с, $Q = 0,06$ г/с

ся структура поверхности. Последнее обстоятельство подтверждается, в частности, фотографиями поверхности лужи, выполненными на электронном сканирующем микроскопе Mini SEM SX-3000 (рис. 1). Видно, что ЛЯ обладает неоднородной пористой поверхностью, а плазмомодифицированный образец имеет более ровную поверхность с наличием видимых микротрещин.

Обработка ВЧ плазмой пониженного давления приводит к изменению структуры поверхности СМ. Подтверждением этого служит трехмерная модель поверхности распределения высоты чешуек на поверхности модифицированного и исходного образцов, полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа *MultiMode V* фирмы *Veeco* (рис. 2а и 2б).

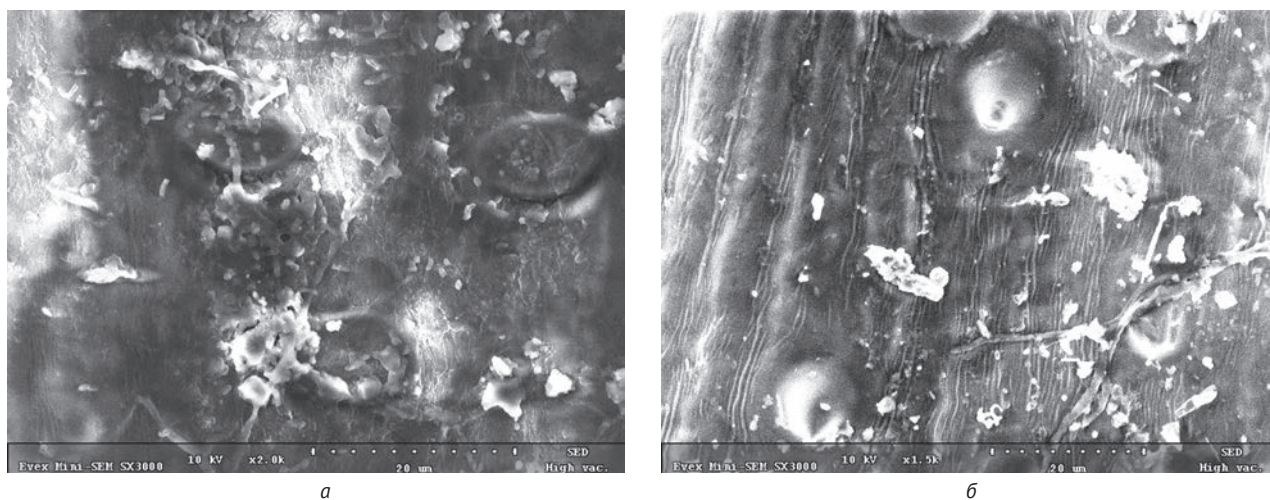


Рис. 2. Поверхность образцов:

а) исходный образец ЛЯ; б) образец 226, обработанный в атмосфере смеси пропана с бутаном в режиме $P = 26,6$ Па, $I_a = 0,6$ А, $U_a = 2,5$ кВ, $t = 600$ с, $Q = 0,06$ г/с

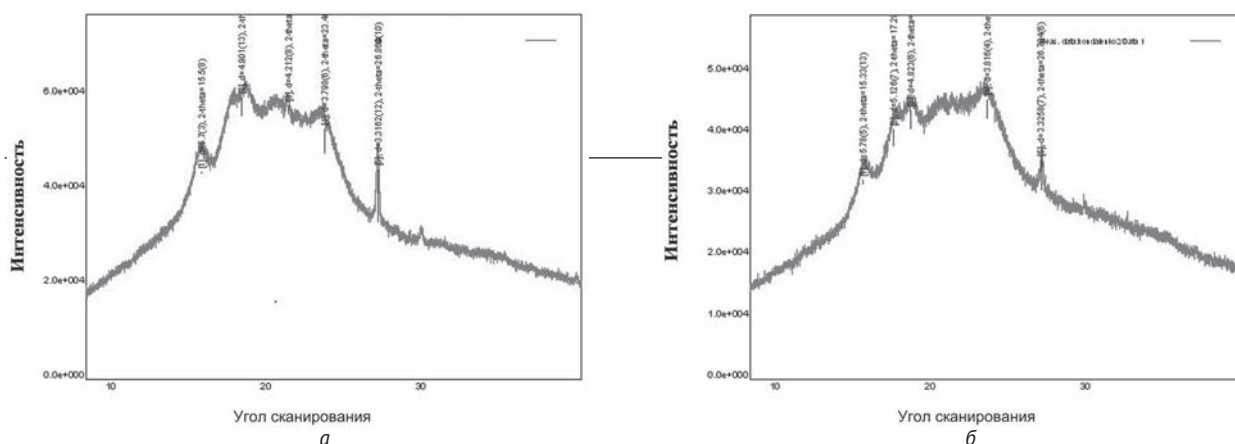


Рис. 3. Дифрактограмма образцов ЛЯ:

а) исходный образец ЛЯ; б) образец 226, обработанный в атмосфере смеси пропана с бутаном в режиме $P = 26,6$ Па, $I_a = 0,6$ А, $U_a = 2,5$ кВ, $t = 600$ с, $Q = 0,06$ г/с

Как видно из рис. 2, при воздействии на поверхность ЛЯ потока плазмы в гидрофобном режиме происходит сглаживание выступающих фрагментов поверхности. Так, для немодифицированной ЛЯ наибольшее количество чешуек имеют высоту 700–800 нм, а у образца ЛЯ, обработанного плазмой в наиболее оптимальном режиме, — 350–500 нм.

Рентгеноструктурный анализ исходного и модифицированного образцов лузги ячменя показал наличие изменений в интенсивности пиков. Так, для обоих образцов характерны пики, соответствующие целлюлозе IV [11]. Интенсивность пиков плазмобработанного образца по сравнению с исходным уменьшается вследствие формирования более упорядоченной расслаивающейся структуры материала за счет структурно-динамических изменений (рис. 3). Очевидно, что проведенная обработка лузги ВЧ плазмой пониженного давления приводит к улучшению гидрофобных свойств СМ, что можно объяснить из-

менением не только поверхности, но и внутренней структуры.

Заключение

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы.

- Исследована возможность использования ЛЯ в качестве СМ по отношению к нефти карбонового отложения.
- Проведена обработка ЛЯ ВЧ плазмой пониженного давления. Найдены оптимальные параметры обработки, приводящие к увеличению значения нефтепоглощения в экспериментах с нефтью карбонового отложения: плазмобразующий газ — смесь пропана с бутаном, давление в рабочей камере $P = 26,6$ Па, сила тока на аноде $I_a = 0,6$ А, напряжение на аноде $U_a = 2,5$ кВ, расход плазмобразующего газа $Q = 0,06$ г/с, время обработки $t = 600$ с.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин Н.И. Сорбенты для ликвидации нефтяных разливов. — М.: Наука, 1962. — 711 с.
2. Долгих О.Г. Технология получения нефтесорбента методом термохимического модифицирования лузги подсолнечной // Материалы XII региональной научно-техн. конференции «Вузовская наука — Северо-Кавказскому региону». — Ставрополь: СевКавГТУ, 2008. — Т. 1. — С. 298.
3. Пат. 2091159 РФ. МПК⁶ В01J20/22, С02F1/28. Трехслойный сорбент для очистки поверхности воды и почвы от загрязнения нефтью и нефтепродуктами / Хлесткин Р.Н., Шаммазов А.М., Самойлов Н.А., Биккулов А.З., Лебедич С.П., Дворников В.Л.; заявитель (и) и патентообладатель (и): Уфимский государственный нефтяной технический университет. — № 95119353/25; заявл. 16 ноября 1995 г.; опуб. 27 сентября 1997 г.
4. Иванов А. Изучение нефтяного сорбента // Юные исследователи — российской науке и технике: Сб. — Томск: ТПУ, 2001. — С. 38–40.
5. Оффан К.Б. Закономерности пиролиза скорлупы кедровых орехов с образованием древесного угля в интервале температур 200–500 °С // Химия растительного сырья. — 1999. — № 2. — С. 61–64.
6. Шайхиев И.Г. Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмобработанными отходами злаковых культур. 1. Лузгой овса // Вестник Казанского технологического университета. — 2011. — № 12. — С. 110–118.

7. *Абдуллин И.Ш.* Исследование свойств сорбентов на основе рисовой лузги и гречневой шелухи: Препринт. — Наб. Челны: Изд-во Камского политехнич. инс-та, 2001. — 12 с.
8. *Абдуллин И.Ш.* Применение плазменных установок дугового разряда низкого давления для получения сорбентов на основе рисовой лузги и гречневой шелухи и модификации их свойств // *Материаловедение*. — 2003. — № 11. — С. 45–53.
9. *Низамов Р.Х.* Исследование влияния плазменной модификации льняной костры на сорбционные характеристики при удалении нефтей с водной поверхности // Тезисы доклада IV научной конференции — Казань, 2009. — С. 84, 85.
10. *Шайхиев И.Г.* Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 3. Лузгой ячменя // *Вестник Казанского технологического университета*. — 2011. — № 15. — С. 244–251.
11. *Zugenmaier P.* Crystalline Cellulose and Cellulose derivatives. Characterization and Structures / *Zugenmaier Peter*. — Springer, 2008. — 281 p.

Increasing the Adsorption Capacity of Barley Husk by Plasma Stream Influence

O.A.Kondalenko, Graduate Student, Kazan National Research Technological University

S.V. Stepanova, Ph.D. of Engineering, Associate Professor, Kazan National Research Technological University

I.G. Shaykhiyev, Head of chair, Doctor of Engineering, Associate Professor, Kazan National Research Technological University

I.Sh. Abdullin, Vice Rector on Scientific Work, Doctor of Engineering, Professor, Kazan National Research Technological University

It is shown that at impact on a barley husk surface by plasma stream in waterproof mode a change of modified material surface occurs in comparison with initial material at the expense of protrusive fragments smoothing from 700–800 to 350–500 nanometers. The highest ratio of cleaning water from oil and the smallest water absorption is observed when using the sample № 22b processed in a propane-butane mix. Optimum parameters are found: working chamber pressure $P = 26,6$ Pas, current on anode $I_a = 0,6$ A, voltage on anode $U_a = 2,5$ kV, plasma-supporting gas consumption $Q = 0,06$ g/s, time $t = 600$ s. It is established that oil removal ratio when using the processed samples made not less than 99,8 %.

Keywords: oil, water purification, barley husk, plasma, sorption, sorption ability.

Государственная Дума приняла в первом чтении законопроект «О внесении изменений в Федеральный закон “О промышленной безопасности опасных производственных объектов” и иные законодательные акты Российской Федерации»

18 декабря 2012 г. Государственная Дума одобрила в первом чтении разработанный Ростехнадзором законопроект «О внесении изменений в Федеральный закон “О промышленной безопасности опасных производственных объектов” и иные законодательные акты Российской Федерации» (в части совершенствования контрольно-надзорных функций и оптимизации предоставления государственных услуг).

Законопроектом уточняются критерии идентификации опасных производственных объектов. Вводится классификация опасных производственных объектов, учитывающая степень риска возникновения аварии и масштабы их возможных последствий, гармонизированная с законодательством Европейского союза.

Как заявил руководитель Ростехнадзора Николай Кутяин: «Необходимость внесения этих изменений в соответствующий закон назрела потому, что закон был подготовлен и принят достаточно давно, 15 лет назад. Одобренный сегодня документ будет способствовать инновационному развитию, повышать эффективность производственных процессов и соответствовать современным требованиям с точки зрения обеспечения надёжности и безопасности промышленных производств».

Он также подчеркнул, что введение в действие закона принесет немедленный эффект для промышленных предприятий, оптимизации издержек и уменьшения административного давления на бизнес.

Законопроект на пленарном заседании Государственной Думы представил статс-секретарь — заместитель руководителя Ростехнадзора Алексей Ферапонтов.

С текстом законопроекта и сопроводительными материалами к нему, внесенными Ростехнадзором в Правительство Российской Федерации, можно ознакомиться на сайте Ростехнадзора:

http://www.gosnadzor.ru/osnovnaya_deyatelnost_slujby/normativno-pravovaya-deyatelnost/nezavisimaya-ekspertiza-nakorrupciogennost/proekt_fz_po_prombez_02_04_12/