

**С.В. Степанова, В.В. Доможиров, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин**  
(Казанский национальный исследовательский технологический университет;  
e-mail: ssvkan@yandex.ru)

## **ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЛОДОВЫХ ОБОЛОЧЕК ОВСА ПРИ ИХ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ**

*Исследовано удаление нефти с водной поверхности с использованием плодовых оболочек овса, обработанных высокочастотной плазмой пониженного давления. Найдены оптимальные параметры плазменной обработки.*

*Ключевые слова: нефть, сорбция, плодовые оболочки овса, плазма.*

## **S.V. Stepanova, V.V. Domozhiron, I.G. Shaikhiev, I.Sh. Abdullin** **ABOUT CHANGES OF THE SORPTION PROPERTIES OF FRUIT SHELLS OF OATS IN THEIR PLASMA PROCESSING**

*Oil removal from a water surface with use of fruit covers of the oats processed by high-frequency plasma of lowered pressure is investigated. Optimum parameters of plasma processing are found.*

*Key words: oil, sorption, fruit covers of oats, plasma.*

Среди многочисленных вредных веществ, попадающих в окружающую среду, **нефтепродукты (НП)** занимают одно из первых мест. Работа автотранспорта и предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, газообразные выбросы и сточные воды промышленных предприятий, многочисленные разливы нефти и НП в результате аварий трубопроводов и нефтеналивных судов (танкеров), аварий и пожаров на нефтехранилищах и нефтеперегонных заводах приводят к загрязнению воздуха, воды и почвы значительными количествами сырой нефти и продуктов её переработки и создают серьёзную угрозу экологии регионов России.

Попадание нефти и её компонентов в окружающую среду вызывает изменение физических, химических и биологических свойств и характеристик природной среды, нарушает ход естественных биохимических процессов. В ходе трансформации углеводородов нефти могут образоваться стойкие к микробиологическому расщеплению ещё более токсичные соединения, обладающие канцерогенными и мутагенными свойствами.

Известно, что **распушённые целлюлозные волокна** обладают великолепными свойствами поглощения нефтяных загрязнений: одна массовая доля волокна способна поглотить до 8-11 долей нефтепродукта! При этом целлюлозное волокно обладает большой универсальностью – может применяться одинаково успешно как на сухих покрытиях, так и на водной поверхности – благодаря низкой плотности материал обладает отличной плавучестью, низкой скоростью намокания и способен поглощать нефтепродукт прямо с поверхности воды [1].

Ежегодно в России накапливаются миллионы тонн отходов переработки однолетних растений, которые представляют научный интерес для многих исследователей. В частности солома и плодовые оболочки злаков рассматриваются как перспективные целлюлозосодержащие источники [2]. Основным достоинством отходов переработки однолетних злаков является ежегодная воспроизводимость и возможность переработки любыми способами.

На кафедре инженерной экологии Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ) [3-5] проведён ряд изысканий по влиянию различных параметров **высокочастотной (ВЧ)** плазмы пониженного давления на сорбционные свойства отходов льнопереработки.

Авторами исследовано изменение гидрофобных и олеофильных свойств **плодовых оболочек овса (ПОО)** под действием ВЧ-плазмы.

Исходный продукт – ПОО, имеющие следующие физико-механические свойства: насыпную плотность –  $0,21 \text{ г/см}^3$ , влажность – 8,54 %, зольность – 2,8 %, плавучесть – 83 %.

Для определения нефтеёмкости **сорбционного материала (СМ)** при температуре 20 °С использовалась **нефть карбонового отложения (НКО)**, добытая НГДУ "Елховнефть" ОАО "Татнефть" с физико-химическими характеристиками, приведёнными в табл. 1.

Таблица 1

**Физико-химические показатели карбоновой нефти**

№	Наименование показателя	Значение
1	Плотность нефти при 20 °С, $\text{кг/м}^3$	901,6
2	Массовая доля воды, %	0,15
3	Массовая концентрация хлористых солей, $\text{мг/л}$ (%)	61 (0,0068)
4	Массовая доля механических примесей, %	0,0182
5	Массовая доля серы, %	3,39
6	Массовая доля сероводорода, $\text{млн}^{-1}$ (ppm)	87,5
7	Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме, $\text{млн}^{-1}$ (ppm)	3,6

В качестве плазмообразующих газов использовались: воздух, смеси пропана с бутаном, аргона с воздухом, аргона с пропаном в соотношениях 70:30.

Режимы, при которых проводилась обработка исследуемого реагента с варьированием природы и расхода плазмообразующего газа ( $Q$ ), значений давления в рабочей камере плазмотрона ( $P$ ), силы тока ( $I_a$ ) и напряжения ( $U_a$ ) на аноде и времени обработки ( $t$ ), приведены в табл. 2.

Первоначально у полученных после плазменной обработки образцов ПОО определялись при температуре 20 °С значения нефтеёмкости в статических и динамических условиях (1 г сорбционного материала и 50 мл сорбата). На основании полученных результатов построены изотермы сорбции НКО в зависимости от времени взаимодействия и определены значения максимального нефтепоглощения в статических условиях.

Анализ кривых показал, что последние имеют гиперболический вид. Поглощение НКО происходит в течение первых пятнадцати минут контактирования исследуемых образцов. В последующем определялись значения нефтеёмкости исследуемых образцов ПОО в динамических условиях. Полученные результаты приведены в табл. 3. Номер образца ПОО соответствует режиму обработки плазмой, приведенному в табл. 2.

Таблица 2

**Режимы обработки плодовых оболочек овса  
высокочастотной плазмой пониженного давления**

№ режима обработки	Входные параметры обработки						
	Газ-носитель	Соотношение	$P, Па$	$I_a, A$	$U_a, кВ$	$t, мин$	$Q, г/сек$
1	Пропан-бутан	70:30	26,6	0,5	7,5	1	0,06
2	Аргон-воздух	70:30					
3	Аргон-пропан	70:30					
4	Воздух						
5	Пропан-бутан	70:30	13,3	0,5	7,5	1	0,02
6	Аргон-воздух	70:30					
7	Аргон-пропан	70:30					
8	Воздух						
9	Аргон-воздух	70:30	26,6	0,8	7,5	30	0,06
10	Аргон-пропан	70:30					

Таблица 3

**Значения максимальной нефтеёмкости и водопоглощения плазмообработанных образцов плодовых оболочек овса**

№ образца	Водопоглощение, г/г	Значения нефтеёмкости, г/г	
		в статических условиях	в динамических условиях
Исходные ПОО	4,29	5,27	2,78
1	2,83	5,56	2,46
2	3,47	5,50	2,29
3	2,36	6,78	3,42
4	4,1	5,70	2,54
5	2,45	6,63	3,36
6	3,28	5,92	2,90
7	2,57	6,30	3,27
8	3,28	5,55	2,81
9	3,24	5,66	2,80
10	3,89	6,41	3,19

Анализ полученных данных выявил следующие зависимости: наибольшие значения нефтеёмкости из исследуемых СМ имеют образцы ПОО, обработанные в атмосфере аргона с пропаном (режим № 3) и пропана с бутаном (режим № 5).

В последующем исследовалось удаление НКО с водной поверхности с использованием плазмомодифицированных образцов ПОО в связи с особой актуальностью проблемы локализации аварийных разливов нефтепродуктов в водных объектах. Для имитации разлива НКО при температуре 20 °С к 50 мл дистиллированной воды в чашке Петри доливалось 3 мл НКО, что составляло 2,67 г, и наносился сплошным слоем 1 г исследуемого СМ. По истечении определенных промежутков времени СМ с сорбированной НКО и водой удалялся, определялось остаточное количество нефти в воде и вычислялись значения водо- и нефтепоглощения [6, 7]. Полученные значения приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Значения нефте- и водопоглощения, степени удаления карбоновой нефти для образцов плодовых оболочек овса, обработанных ВЧ плазмой пониженного давления**

№ образца	Суммарное значение поглощенной воды и нефти, г	Нефте-поглощение, г/г	Водо-поглощение, г/г	Степень удаления нефти, %
Исходная ПОО	3,39	1,63	1,76	61,05
1	3,06	2,14	0,92	80,15
2	2,94	2,38	0,56	89,14
3	3,16	2,665	0,495	99,81
4	3,54	2,08	1,46	77,90
5	2,83	2,57	0,26	96,25
6	3,02	2,43	0,59	91,01
7	3,16	2,19	0,97	82,02
8	3,13	1,97	1,16	73,78
9	2,99	1,19	1,8	44,57
10	3,05	2,6	0,45	97,38

По данным табл. 4 можно сделать вывод, что наибольшей степенью удаления НКО с водной поверхности и наименьшим значением водопоглощения обладают образцы, обработанные ВЧ-плазмой пониженного давления в режимах № 3 и 5. Очевидно, что воздействие плазмой способствует уменьшению водопоглощения образцами ПОО, за исключением образца № 9, что свидетельствует о гидрофобных свойствах последнего.

В дальнейшем проводилась обработка ещё 30 образцов ПОО путем изменения значений  $I_a$ ,  $U_a$  и  $t$  при постоянных значениях  $P$  и  $Q$  в атмосфере как пропана с бутаном, так и аргона с пропаном в соотношениях 70:30. Режимы проведения обработки приведены в табл. 5. Образцам ПОО, обработанным плазмой в атмосфере смеси пропана с бутаном, присвоены обозначения 11а-25а, в атмосфере смеси аргона с пропаном – 11б-25б, соответственно.

Полученные образцы ПОО использовались для удаления нефти с водной поверхности. Полученные значения нефте- и водопоглощения, а также степень удаления НКО и изменение водопоглощения, приведены в табл. 6.

## Режимы плазменной обработки (варьирование параметров)

№ режима обработки	Изменяемые параметры		
	$I_a, A$	$U_a, кВ$	$t, мин$
11	0,6	1,5	1
12		2,0	
13		2,5	
14		3,0	
15		3,5	
16	0,3	2,5	
17	0,4		
18	0,5		
19	0,7		
20	0,8		
21	0,6	2,5	3
22			5
23			10
24			15
25			20

Постоянные величины:  $P = 26,6 Па$ ,  $Q = 0,06 з/с$ .

Таблица 6

## Значения нефтеёмкости и водопоглощения для плазмообработанных образцов плодовых оболочек овса в эксперименте с нефтью карбонового отложения

№ образца	Суммарное значение поглощенной воды и нефти, г	Нефтеёмкость, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень удаления нефти, %
Исходные ПОО	3,567	2,690	0,877	96,30
11а/11б	3,370/3,385	2,701/2,698	0,669/0,687	99,92/99,82
12а/12б	3,460/3,483	2,699/2,702	0,761/0,781	99,87/99,97
13а/13б	3,399/3,402	2,668/2,701	0,731/0,701	98,72/99,92
14а/14б	3,412/3,483	2,700/2,702	0,712/0,781	99,91/99,96
15а/15б	3,400/3,398	2,701/2,699	0,699/0,699	99,95/99,85
16а/16б	3,512/3,455	2,701/2,702	0,811/0,753	99,96/99,98
17а/17б	4,214/3,482	2,702/2,702	0,756/0,780	99,97/99,96
18а/18б	3,403/3,405	2,701/2,702	0,702/0,703	99,92/99,97
19а/19б	3,500/3,470	2,699/2,681	0,801/0,789	99,88/99,18
20а/20б	3,444/3,499	2,699/2,698	0,745/0,801	99,88/99,81
21а/21б	3,397/3,464	2,700/2,701	0,697/0,763	99,91/99,88
22а/22б	3,333/3,392	2,702/2,699	0,631/0,693	99,97/99,88
23а/23б	3,475/3,424	2,700/2,699	0,775/0,725	99,88/99,85
24а/24б	3,479/3,416	2,702/2,702	0,777/0,714	99,96/99,98
25а/25б	3,411/3,419	2,699/2,700	0,712/0,719	99,85/99,89

Примечание:

- а) плазмообразующий газ – смесь аргон-пропан,
- б) плазмообразующий газ – смесь пропан-бутан.

Как следует из приведенных в табл. 6 данных, обработка ПОО плазмой пониженного давления в атмосфере аргона с пропаном и пропана с бутаном приводит к уменьшению водопоглощения в экспериментах по удалению НКО с водной поверхности. Данное обстоятельство объясняется образованием нанослоя углерода на поверхности СМ и подтверждается данными по водопоглощению плазмообработанных образцов ПОО, полученными в экспериментах с чистой водой и приведёнными в табл. 7.

Методика проведения эксперимента соответствовала описанному ранее. Время контактирования СМ с сорбатом составляло 15 мин. Значения водопоглощения, а также изменения, в сравнении с исходной ПОО, приведены в табл. 8.

Таблица 7

Значения водопоглощения для образцов плодовых оболочек овса

№ образца	Водопоглощение, г/г	Изменение водопоглощения, %
Исходных ПОО	3,841/3,704	
11a/11б	2,989/2,731	- 22,182/ - 26,269
12a/12б	3,452/3,684	- 10,127/ - 0,540
13a/13б	3,357/3,532	- 12,601/ - 4,644
14a/14б	3,618/3,521	- 5,806/ - 4,941
15a/15б	3,007/3,320	- 21,713/ - 10,367
16a/16б	3,653/3,153	- 4,895/ - 14,876
17a/17б	3,686/3,437	- 4,035/ - 7,208
18a/18б	3,154/3,129	- 17,886/ - 15,524
19a/19б	3,453/3,481	- 10,101/ - 6,020
20a/20б	3,079/3,430	- 19,838/ - 7,397
21a/21б	2,469/3,383	- 31,632/ - 8,666
22a/22б	2,483/2,974	- 35,355/ - 19,708
23a/23б	3,477/3,417	- 9,477/ - 7,748
24a/24б	3,421/3,235	- 10,935/ - 12,662
25a/25б	2,157/3,254	- 43,843/ - 12,149

Исходя из данных по степени удаления нефти и водопоглощения, приведенных в табл. 6 и 7, видно, что большей гидрофобностью из исследованных обладают образцы ПОО, обработанные ВЧ-плазмой пониженного давления в режимах №11а, 11б и 22б. Ввиду того, что степень удаления нефти исследуемыми СМ превышает 99 %, объём нефти увеличивался до 5 и 7 мл на 50 мл воды и исследовалось действие СМ, обработанных при наиболее оптимальных режимах, указанных выше.

Как видно из приведенных таблиц, наибольшая степень очистки от НКО и наименьшее водопоглощение наблюдается при использовании ПОО, обработанных в атмосфере смеси аргона с пропаном в режиме №11б.

## Значения нефте- и водопоглощения для образцов плодовых оболочек овса

№ образца	Суммарное значение поглощенной воды и нефти, г	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень удаления нефти, %	Изменение водопоглощения, %
<b>Объём нефти – 5 мл на водной поверхности</b>					
Исходные ПОО	5,180	4,504	1,185	99,98	
11а	4,647	4,495	0,984	99,78	- 16,94
11б	4,870	4,499	0,840	99,86	- 29,10
22б	4,970	4,503	0,896	99,97	- 24,42
<b>Объём нефти – 7 мл на водной поверхности</b>					
Исходные ПОО	6,699	6,305	0,394	99,97	
11а	6,569	6,302	0,267	99,93	- 32,27
11б	6,519	6,302	0,217	99,93	- 44,97
22б	6,589	6,302	0,287	99,92	- 27,08

Таким образом, исследована возможность использования ПОО в качестве СМ по отношению к НКО:

- определены значения нефтеёмкости в статических и динамических условиях;

- проведена обработка ПОО ВЧ-плазмой пониженного давления. Найдены, параметры обработки, приводящие к увеличению значения нефтепоглощения в экспериментах с нефтями карбоновых отложений: плазмообразующий газ – пропан-бутан, давление в рабочей камере  $P = 26,6 \text{ Па}$ , сила тока на аноде  $I_a = 0,6 \text{ А}$ , напряжение на аноде  $U_a = 1,5 \text{ кВ}$ , расход плазмообразующего газа  $Q = 0,06 \text{ г/с}$ , время обработки  $t = 1 \text{ мин}$ ;

- выявлено, что наибольшая степень очистки от НКО наблюдается при использовании образца №11б для ПОО, обработанных смесью газов аргона с пропаном – 99,93 %.

## Литература

1. [http://www.ecovata36.ru/index.php?option=com\\_content&view=article&id=79&Itemid=161](http://www.ecovata36.ru/index.php?option=com_content&view=article&id=79&Itemid=161) (дата обращения: 18.01.2012).
2. **Будаева В.В.** Недревесные целлюлозы // Матер. 4-й Всеросс. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых "Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности". Бийск, 2011. С. 133-142.
3. **Абдуллин И.Ш.** Получение сорбентов из отходов сельскохозяйственного производства с помощью плазмы ВЧ разрядов пониженного давления // Известия Академии промышленной экологии. – 2002. – № 2. – С. 78-83.
4. **Шайхиев И.Г.** Отходы переработки льна в качестве сорбентов нефтепродуктов. 3. Влияние высокочастотной низкотемпературной плазмы на нефтепоглощение и гидрофобность // Вестник Башкирского Университета. – 2010. – № 3. – С. 610-614.
5. **Шайхиев И.Г.** Влияние плазменной обработки льняной костры на удаление разливов девонской нефти с водной поверхности // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 8. С. 165-171.
6. **Шайхиев И.Г.** Исследование удаления нефтяных пленок с водной поверхности плазмообработанными отходами злаковых культур. 1. Лузгой овса // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 12. С. 110-118.
7. **Смирнов А.Д.** Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.