

УДК 628.33

Перспективы использования листостебельной биомассы Тростника южного для очистки водных объектов

Соколова Н.А.¹, Хлобжева И.Н.¹, Васенев И.И.², Костин В.Е.¹, Кочетков В.Г.¹, Гамага В.В.³

¹Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

²Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева

³Московский педагогический государственный университет

Аннотация

Статья посвящена актуальной экологической проблеме очистки водоемов. Авторами исследованы свойства новых сорбентов, полученных из измельченной листостебельной биомассы тростника южного (*Phragmites australis*) и их применение при загрязнении водоемов аварийными разливами нефти и нефтепродуктами. Приведены сведения о наиболее распространенных целлюлозосодержащих сорбентах, используемых для ликвидации нефтяных разливов. Показана перспективность использования сорбентов на основе измельченной и карбонизированной листостебельной биомассы тростника южного (*Phragmites australis*) для очистки водоемов.

Ключевые слова: РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ, ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ, ЛИСТОСТЕБЕЛЬНАЯ БИОМАССА, НЕФТЕЁМКОСТЬ, АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ, ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДОЕМОВ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ, ТРОСТНИК ЮЖНЫЙ (*PHRAGMITES AUSTRALIS*)

Введение

Одним из перспективных направлений использования листостебельной массы тростника южного (обыкновенного) (*Phragmites australis*) является создание впитывающего сорбента, который может применяться, в том числе при аварийных разливах нефти. Разливы, утечки нефти и нефтепродуктов, как показывает практика, неизбежны при их добыче, переработке и транспортировке. Особую опасность

представляют аварии на нефтепроводах. На локально расположенных предприятиях практически невозможно предусмотреть меры по защите окружающей среды. Кроме этого, использование биомассы растения позволяет решить и проблему зарастания сельскохозяйственных земель тростником южным (*Phragmites australis*). Во многих регионах России обширные заросли *Phragmites australis* представляют собой значительную экологическую проблему, являясь причиной возникновения ландшафтных пожаров. Тростниковые палы приводят к выгоранию плодородного гумусового слоя почвы, гибели биоты и деградации экосистемы в целом. Поэтому своевременные покосы с дальнейшей переработкой тростниковой биомассы на землях сельскохозяйственного, рекреационного назначения и на территориях населенных пунктов являются актуальными.

Одним из направлений использования биомассы тростника является производство сорбентов на их основе для очистки поверхности воды и почвы. Наиболее благоприятным периодом для покоса тростника с целью использования его в качестве сырья для производства сорбентов являются зимние месяцы [1].

В настоящее время в мире производится или используется для ликвидации разливов нефти широкий ассортимент различных сорбентов, которые подразделяют на неорганические, природные органические и органоминеральные, а также синтетические. Качество сорбентов определяется главным образом их ёмкостью по отношению к нефти, степенью гидрофобности, плавучестью после сорбции нефти, возможностью десорбции нефти, регенерации или утилизации сорбента [2].

В таблице 1 представлены сведения о наиболее распространённых сорбентах, полученных на основе часто используемого растительного сырья и приведены их некоторые свойства.

Таблица 1. Свойства различных материалов на основе растительного сырья для сбора нефти [3]

Материал	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень отжима нефти, %
Солома пшеничная (сечка)	4,1	4,3	36
Тростниковая сечка: листья, стебли	6,1 2,7	4,6 3,9	31 17
Шелуха гречихи	3,0...3,5	2,2	44
Кора осины / сосны	0,5/0,3	0,8/0,8	25/0
Древесные опилки	1,7	4,3	10...20

Лигнин гидролизный	1,5...3,0	4,1	25
Отходы ватного производства	8,3	0,26	60
Торф	17,7	24,3	74
Мох сухой	3,5...5,8	3,1...3,5	-

Таким образом, на основании анализа данных таблицы 1 можно сказать, что одними из лучших сорбционных материалов из растительного сырья по показателю нефтепоглощения являются торф и измельченная тростниковая масса. В регионах степного юга России применение торфяного материала нецелесообразно из-за удаленности сырьевого ресурса, в то время как тростник южный (*Phragmites australis*) является космополитом. Кроме территориального преимущества, биомасса тростника имеет еще ряд особенностей, позволяющих использовать его в качестве сорбционного сырья. Стебель тростника имеет губчатую пространственно-каркасную структуру, за счёт чего он характеризуется неплохой сорбционной способностью. В отличие от сорбентов на основе древесных материалов, сорбент из тростника содержит меньше смол, что повышает доступность пор, и, следовательно, увеличивается поглотительная способность сорбента [4]. Основным преимуществом сыпучих сорбентов является возможность использования в труднодоступных местах и высокая скорость поглощения разлитой жидкости, предотвращая дальнейшее распространение загрязнения. Причем, для такого сорбента возможна экономически выгодная утилизация – использование отработанных сорбентов в качестве топлива для промышленных котлов.

Нефть, попадая в водный объект, распределяется на агрегатные фракции, одной из которых является пленка, которая тонким слоем локализуется на поверхности, приводя к нарушению газо-, энерго-, тепло- и влагообмена между атмосферой и гидросферой [5, 6]. Это негативно сказывается на жизнедеятельности гидробионтов, и способно ухудшить экологическую обстановку на планете в целом. Попав в воду, нефть подвергается переносу на поверхности и в толще воды, с ней происходит ряд превращений, в ходе которых она меняет свои физические и химические свойства [6-8].

Углеводороды с большим числом атомов углерода, особенно циклические алканы и ароматические соединения, почти не испаряются, не растворяются в воде и обычно не поддаются биологическому разложению. Это способствует сохранению названных соединений в водной среде в течение длительного периода, а также их накоплению [9].

Для решения данной проблемы имеется большой набор технических решений и средств по предотвращению и ликвидации нефтяных разливов. Не последнее место среди этих средств занимают так называемые нефтяные сорбенты – материалы, способные препятствовать миграции нефти в окружающей среде.

Сбор нефти с водных объектов происходит за счет адгезии на поверхность частиц сорбента. В этом случае количество поглощаемых нефтепродуктов определяется величиной удельной поверхности материала и ее свойствами.

Изучение применения и исследование свойств сорбентов на основе тростникового сырья представляет большой научный интерес. В связи с этим **целью работы** явилось определение оптимальных характеристик получаемых сорбентов и установление сорбционных свойств в гетерофазной системе сорбент – загрязнитель.

Объекты и методы

В работе исследована возможность получения сорбционных материалов на основе измельченного тростника южного (*Phragmites australis*). Объект исследования – измельченная и карбонизированная листостебельная масса тростника.

Стебель *Phragmites australis* имеет волокнистую структуру и по химическому составу может являться хорошим сырьем для получения сорбентов, поскольку основную его часть составляют целлюлоза, лигнин и легко поддающиеся модификации вещества [10]. Изначально исследуемое растительное сырьё измельчали с целью получения целлюлозной матрицы и дальнейшей карбонизации.

Получение сорбентов из тростника начинается с выкашивания, сбора и высушивания растительной массы. Сухой тростник измельчается до частиц размером 5-10мм, если есть необходимость, проводится повторное измельчение. Время пиролиза составляет 10, 20, 30, 45 и 60 минут [11].

Пиролиз целлюлозы в настоящее время является наиболее изученным. Например, установлено, что целлюлоза активно разлагается в температурном диапазоне 325-375°C [12].

Проведение высокотемпературной обработки измельченного сырья необходимо для протекания термоокислительной деструкции, которая приводит к разрыву межмолекулярных связей в биополимере с последующим образованием карбоксильных

групп [13].

Пиролиз измельченного стебля тростника южного проводился согласно методике [13].

Полученные сорбционные образцы были исследованы на: насыпную плотность, флотационную способность, нефтеёмкость, адсорбционную способность и адсорбционную активность по йоду. Эти параметры позволяют охарактеризовать сорбционные свойства предлагаемого сырья.

Одним из эффективных показателей при выборе пористого сорбента является его насыпная плотность. Определение насыпной плотности проводилось по методике [14].

Флотационную способность образцов определяли по методу Каменщикова Ф.А., навеску сорбента определенного веса помещали в заполненную водой коническую колбу емкостью 500 мл [15].

Методика определения адсорбции и удельной поверхности полученных образцов проводилась по [16, 17]. Для определения удельной адсорбции из растворов в качестве объектов исследования использована уксусная кислота пищевая (ГОСТ Р 55982-2014). Величину адсорбции определяли по уравнению Лэнгмюра согласно формуле (1):

$$G_{\text{Лэнг}} = G_{\infty} \frac{K \cdot C_K^{\text{равн}}}{1 + K \cdot C_K^{\text{равн}}}, \quad \text{ммоль/г (1)}$$

Впитывающую способность нефтепродуктов (нефтеёмкость) определяли по методике [18].

Для характеристики сорбционной ёмкости полученных образцов использовали метод сорбции йода из растворов. Методика определения адсорбционной активности по йоду заключается в поглощении ионов йода сорбентом [19].

Результаты и обсуждение

Насыпная плотность сорбентов является одним из важных показателей для определения его экономической эффективности при очистке загрязнённых природных сред. Известно, что данный показатель зависит от фракционного состава и плотности частиц полученного сорбента, а также его влажности. По значению насыпной плотности можно прогнозировать объем матричного канала и характер поглощения загрязняющих веществ. Очевидно, что чем выше насыпная плотность сорбента, тем ниже его пористость.

В таблице 2 представлены результаты определения насыпной плотности исследуемых образцов. Образцы, полученные с помощью карбонизации, характеризуются приблизительно одинаковой величиной насыпной плотности, расхождение находится в пределах погрешности эксперимента.

Ещё одним из основных факторов, характеризующих качество сорбентов, является поглощение воды [20]. Известно, что целлюлоза относится к гидрофильным веществам, т.к. имеет полярную группу – COOH [21]. В связи с этим, при поглощении воды растительные сорбенты увеличивают вес, в результате чего ухудшается их плавучесть, а также нефтеёмкость, поскольку часть порового пространства занимает водная фаза [22]. Уменьшить гидрофильность полученных целлюлозосодержащих образцов возможно за счет деструкции биополимера при высокотемпературной модификации. Результаты исследований, водопоглощения и флотационной способности приведены в таблице 2.

Флотационную способность (плавучесть) и водопоглощение образцов определяли в течение 72 часов. Применение на данном этапе очистки водной поверхности тонущих сорбентов или сорбентов с ограниченной плавучестью (до 72 ч) нецелесообразно, так как это неизбежно приведёт к созданию «депо» нефтепродукта в донных отложениях, что, в свою очередь, значительно усложнит и повысит стоимость биоремедиации нефтезагрязнённого водоема [23].

Таблица 2. Результаты исследований некоторых свойств сорбционных материалов

Насыпная плотность образцов, г/см ³	Водопоглощение, %	Флотационная способность, %
Измельчённая листостебельная масса тростника южного, 5мм		
0,200	75	25
Измельчённая листостебельная масса тростника южного, 10мм		
0,213	79	21
Карбонизация измельчённой листостебельной массы тростника южного в течение 10 мин. при температуре 350 °С		
0,193	69	31
Карбонизация измельчённой листостебельной массы тростника южного в течение 15 мин. при температуре 300 °С		
0,189	55	45
Карбонизация измельчённой листостебельной массы тростника южного, в течение 20 мин., при температуре 350 °С		
0,175	37	63

Согласно данным (см. табл. 2), исследуемые образцы, полученные способом карбонизации, характеризуются большей флотационной способностью и низкой степенью водопоглощения. Благодаря этому сорбент будет дольше находиться на поверхности нефтяной пленки, и не увлекать нефть и нефтепродукты на дно водоема. Кроме этого, запаса плавучести хватит для завершения всех мероприятий по очистке водной поверхности и сбору отработанного сорбента.

Нефтепоглощающая способность растительных отходов является главным критерием, который следует учитывать при производстве того или иного вида сорбента, поскольку нефтеёмкость производимого сорбента напрямую зависит от изначальной нефтеёмкости чистого сырья [22].

В таблице 3 приведены результаты определения нефтеёмкости полученных рабочих образцов. Для сравнения эффективности использования сорбента применяли коэффициент статической (максимальной) нефтеёмкости K_1 , в объеме 5 мл нефтепродукта.

Таблица 3. Результаты сорбции нефтепродуктов сорбентов

Наименование параметра	Время нефтесорбции, мин		
	15	30	60
Измельченная листостебельная масса тростника южного, 5мм			
K_1 , г НП/г сорбента	1,6	2,5	2,7
Измельченная листостебельная масса тростника южного, 10мм			
K_1 , г НП/г сорбента	1,5	2,5	2,5
Карбонизация измельченной листостебельной массы тростника южного в течение 10 мин. при температуре 350 °С			
K_1 , г НП/г сорбента	2,8	3,0	3,2
Карбонизация измельченной листостебельной массы тростника южного в течение 15 мин. при температуре 350 °С			
K_1 , г НП/г сорбента	4,2	4,6	4,8
Карбонизация измельченной листостебельной массы тростника южного в течение 20 мин. при температуре 350 °С			
K_1 , г НП/г сорбента	4,7	4,9	5,1

Из полученных данных видно (см. табл. 3), что сорбенты на основе карбонизированной листостебельной массы тростника характеризуются более высокой нефтеёмкостью по сравнению с измельчённой фракцией. Это связано с тем, что при высокотемпературной обработке происходит значительное разрушение структуры

материала и формируется каркас, содержащий углеродную и силикатную составляющие [24], а также позволяет увеличить пористость опытных образцов и их адсорбционную активность.

Следует отметить, что по величине сорбционной активности йода можно судить о содержании в сорбенте микропор с размерами эффективных диаметров до 1нм. Также важно определить и предельную величину адсорбции, и удельную поверхность исследуемых сорбентов.

Результаты исследований адсорбционной активности по йоду, определение предельной адсорбции и удельной поверхности сорбционных образцов приведены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты определения удельной поверхности и адсорбционной активности сорбционных образцов

Предельная абсорбция, моль/кг	Удельная поверхность $S_{уд} \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$,	Адсорбционная активность по йоду, %
Измельченная листостебельная масса тростника южного, 5мм		
0,16	1,17	30,31
Измельченная листостебельная масса тростника южного, 10мм		
0,16	1,17	31,40
Карбонизация измельчённой листостебельной массы тростника южного в течение 10 мин. при температуре 350 °С		
0,39	2,11	45,30
Карбонизация измельчённой листостебельной массы тростника южного в течение 15 мин. при температуре 350 °С		
0,47	2,34	49,67
Карбонизация измельчённой листостебельной массы тростника южного в течение 20 мин. при температуре 350 °С		
0,58	2,57	52,21

Из полученных данных видно (см. табл. 4), что сорбенты на основе карбонизированной листостебельной массы тростника характеризуются высокими показателями адсорбционной активности по йоду, что говорит о развитой пористой структуре исследуемых рабочих образцов. Это подтверждают и расчетные данные удельной адсорбционной поверхности полученных сорбентов, которая составляет от 2,11 до $2,57 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$.

Заключение

Проведено исследование возможности применения измельченной и модифицированной листостебельной массы тростника южного (*Phragmites australis*) в качестве нефтяного сорбента для очистки водных объектов. Анализ полученных результатов свидетельствует, что сорбенты на основе целлюлозосодержащего сырья, полученного из листостебельной массы тростника южного (*Phragmites australis*), модифицированного разработанным способом, являются эффективными и экологически приемлемыми. Установлено, что двухстадийная модификация растительного сырья (измельчение и карбонизация) увеличивает способность поглощать нефтепродукты с водной поверхности за счет образованной пористой структуры.

Можно предположить, что на сорбцию нефтепродуктов влияет не только способ модификации, но и пространственная структура пор исходного сырья.

Высокая флотационная способность полученных сорбентов позволит лучше удерживаться на водной поверхности, а в сочетании с высоким уровнем нефтеёмкости также является и важным конкурентным преимуществом по сравнению с аналогами, поскольку позволяет расширить сферу его использования. Так, например, возможно их применение для очистки водных стоков от нефтезагрязнений. Кроме этого, он даёт возможность использовать исследуемые сорбционные материалы для очистки жидких сред от примесей, размер частиц которых не превышает 1 нм.

Использование предложенных сорбентов позволит открыть широкие возможности для их производства. Это особенно важно при ликвидации экстремальных ситуаций на объектах, представляющих экологическую угрозу экосистемам и населению.

Готовый продукт является нетоксичным, может храниться в течение длительного времени в сухом месте и прост в утилизации.

Преимуществом является отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом. Данные способы модификации позволяют повысить сорбционную емкость и активность. Предложенный способ модификации растительной массы тростника южного (*Phragmites australis*) является простым и технологичным.

Недостатком тростниковой листостебельной биомассы, как сырья для получения сорбентов, является низкая удельная плотность, поэтому его перевозка на значительные расстояния к месту переработки является не рациональной. Следовательно, более эффективно организовывать производство сорбентов из тростника в непосредственной

близости от мест его произрастания [1].

Использование тростниковой листостебельной массы позволяет решить проблему не только очистки водоемов от загрязнения нефтепродуктами, но и предотвратить возникновение ландшафтных пожаров за счет своевременных покосов сухого тростника. Отработанные сорбенты после нефтепоглощения рекомендуется использовать в качестве сырья для получения топливных гранул для промышленных котлов.

Список использованных источников

1. Соколова Н.А., Костин В.Е., Хлобжева И.Н., Гамага В.В., Васенев И.И. Функциональное использование биомассы тростника (*Phragmites australis*) зимней заготовки в регионах Нижнего Поволжья // Проблемы региональной экологии. - 2020. - № 5. - С. 25-30.

2. Артюх Е.А., Мазур А.С., Украинцева Т.В., Костюк Л.В. Перспективы применения биосорбентов для очистки водоемов при ликвидации аварийных разливов нефти // Известия СПбГТИ (ТУ). - 2014. - №26 (52). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/perspektivy-primeneniya-biosorbentov-dlya-ochistki-vodoeMOV-pri-likvidatsii-avariynyh-razlivov-nefti>

3. Жилиева А.В., Мясоедова Т.Н., Яловега Г.Э. Разработка экологически безопасного сорбента для очистки вод от нефтепродуктов и исследование его свойств // Известия ЮФУ. Технические науки. - 2014. - №9 (158). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/razrabotka-ekologicheskii-bezopasnogo-sorbenta-dlya-ochistki-vod-ot-nefteproduktov-i-issledovanie-ego-svoystv>

4. Патент РФ №2625107 Российская Федерация, МПК В01J20/24, В01J20/30 Способ получения гранулированного сорбента на основе тростника обыкновенного / В.Ф. Каблов, В.Е. Костин, И.Н. Хлобжева, Н.А. Соколова, В.Г. Кочетков, А.С. Сторожева; ВолгГТУ. - опубл. 02.03.2017.

5. Караев С., Шихалиев К. Экологические проблемы транспортировки нефти и нефтепродуктов и новые методы очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. Ганновер: ЕАЕН, 2014. - 44 с.

6. Патин С.А. Нефтяные разливы и их воздействия на морскую среду и биоресурсы. М.: Изд-во ВНИРО, 2008. - 508 с.

7. Паничева Л.П., Моисеенко Т.И., Кремлева Т.А., Волкова С.С. Биохимическая трансформация нефтяных углеводородов в водах Западной Сибири // Вестник Тюменского гос. ун-та. Сер. Экология. - 2012. - № 12. - С. 38–48.

8. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). – М.: Научный мир, 2013. – 432 с

9. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию / Г. Фелленберг; пер. с нем. А.В. Очкина под ред. К.Б. Заборенко. - Москва: Мир, 1997. - 232 с.
10. Соколова, Н.А., Костин В.Е., Мелинова Л.В. Экологические аспекты использования тростника для целей малой генерации на территории Волгоградской области / Энергетик. - М., 2014. - № 11. - С. 40-43.
11. Уткина Е.Е., Каблов В.Ф., Быкадоров Н.У. Использование сырьевых ресурсов Региона для решения проблем загрязнения водных объектов нефтепродуктами / Фундаментальные исследования, Вып. 8. 2011. С. 406-409
12. Броварова О.В., Кочева Л.С., Карманов А.П., Шуктомова И.И., Рачкова Н.Г. Сорбционные материалы растительного происхождения как альтернатива минеральным сорбентам // Материалы Минералогического семинара с междунар. участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения–2013)». Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2013. - С. 502-504.
13. Каблов В.Ф., Хлобжева И.Н., Соколова Н.А., Антропова А.С., Дейнекин М.А. Влияние пиролиза на сорбционные свойства целлюлозосодержащего сырья / Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2017. - № 11 (206). - С. 125-130.
14. ГОСТ Р 55959-2014 Уголь активированный. Стандартный метод определения насыпной плотности.- М., Стандартинформ, 2014.
15. Каменщиков Ф.А. Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. – Москва. – Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2005. - 268 с.
16. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов / Ю.Г. Фролов. - 4-е изд., стер. - Москва: Альянс, 2009. - 464 с.
17. ГОСТ 33627-2015 Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов – М.: Изд-во стандартов 2015. –19 с.
18. ТУ 2164-001-74347883-2006 «Сорбенты природные. Технические условия». - 2006. - 18 с.
19. МРТУ № 6-16-1003-67 Активные угли. Методы испытаний. Метод определения сорбционной активности по йоду.
20. Шеметов В.Ю., Матыцин В.И., Игнатенко Е.А. Нефтесорбенты для сбора плавающей нефти с водных поверхностей и ликвидации последствий загрязнений почвогрунтов. М.: 1991. - С. 2-10.
21. Терентьева Э. П., Удовенко Н. К., Павлова Е. А. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие / СПбГТУРП. - СПб., 2014. - Ч. 1. – 53 с.
22. Абдибаттаева М.М., Нурымова Р.Д., Жиенбаева Л.Б., Бекетова А.К. Оценка эффективности использования рисовой шелухи в качестве нефтесорбента / Научный журнал «Ізденістер, нәтижелер Исследования, результаты», 2014. – №1. – С. 112-118.
23. Гольдбер В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия М: Недра, 2010. - 150 с.

24. Патент РФ. 2567311РФ, МПК В01J 20/10, В01J 20/20, В01J 20/30. Способ получения углерод-минерального сорбента из тростника южного для очистки водных сред от органических и неорганических соединений / Н.М. Алыков, Н.В. Золотарева, Т.В. Алыкова, Н.Н. Алыков, А.Е. Кудряшова, В.Н. Трубицина, А.А. Насырова, Р.И. Сангаева, В.В. Чухрина. – Заявл. 30.06.2014, опубл. 10.11.2015, Бюл. № 31.

Цитирование:

Соколова Н.А., Хлобжева И.Н., Васенев И.И., Костин В.Е., Кочетков В.Г., Гамага В.В. Перспективы использования листостебельной биомассы Тростника южного для очистки водных объектов [Электрон. ресурс] // АгроЭкоИнфо: Электронный научно-производственный журнал. – 2022. – № 4. – Режим доступа: http://agroecoinfo.ru/STATYI/2022/4/st_433.pdf. DOI: <https://doi.org/10.51419/202124433>.