



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 76075

(13) C2

(51) МПК (2006)

C02F 1/28

B01J 20/22

B01D 15/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД(54) ЗАСТОСУВАННЯ БІОГУМУСУ ЧЕРВОНОГО КАЛІФОРНІЙСЬКОГО ЧЕРВ'ЯКА ЯК СОРБЕНТУ НАФТИ  
І НАФТОПРОДУКТІВ

1

(21) а200601092

(22) 06.02.2006

(24) 15.06.2006

(46) 15.06.2006, Бюл. № 6, 2006 р.

(72) Абрамов Сергій Миколайович, Лаврік Володимир Васильович

(73) Абрамов Сергій Миколайович, Лаврік Володимир Васильович

2

(56) RU 2119735, C1, 10.10.98

RU 2124397, C1, 10.01.99

RU 2233293, C1, 27.07.2004

RU 2205165, C2, 27.05.2003

(57) Застосування біогумусу червоного каліфорнійського черв'яка як сорбенту нафти і нафтопродуктів.

Винахід відноситься до охорони навколишнього середовища і може бути використаний для очистки водойм, водяних акваторій і ґрунтів від забруднень нафтою і нафтопродуктами з застосуванням сорбентів.

Широко відомі сорбенти нафти і нафтопродуктів, що отримані на основі мінеральних компонентів, оброблених по особливих технологіям.

Наприклад, відомий сорбент для очистки вод поверхневих водойм, який представляє собою суміш гідролізованих грубо- і тонкодисперсних алюмосилікатів у співвідношенні між ними 1:1-2:1 (патент Російської Федерації RU 2143403, МКВ<sup>6</sup> C02F 1/28, C02F 1/52, C02F 1/62, дата подачі заявки 1998.05.28).

Сорбент у суміші з коагулянтном і флокулянтном у вигляді суспензії розподіляється по поверхні водойми за допомогою дощувальної установки або подається безпосередньо у водойму за допомогою насосів. На дні водойми в результаті седиментації утворюється колоїдно дисперсний осад, який включає поглинені забруднювачі.

Відомий також сорбент для очистки води від вуглеводнів на основі мінеральних компонентів, який представляє собою гідрофобний і олеофільний діоксид кремнію з розвитом питомою поверхнею, виконаний у формі гранул, отриманих змішуванням розчинів силікату натрію і соляної кислоти з утворенням золю полікремнієвих кислот, формуванням гранул гідрогелю, водним промиванням гранул, їх гідрофобізацією бутанольним розчином триметилхлорсилана, другим водним промиванням

і сухою гранул сорбенту (патент Російської Федерації RU 2042635, МКВ<sup>6</sup> C02F 1/28, B01J 20/10, дата подачі заявки 1993.02.19).

Гранули сорбенту додають у забруднену воду, барботують воду. Сорбент, насичений вуглеводнями, збирають з поверхні води.

Як мінеральний компонент сорбентів широко використовується графіт.

Так, відомий графітовий сорбент, який одержують термічним розширенням порошку окисленого графіту, при цьому порошок окисленого графіту попередньо змішують з порошком сполуки заліза, кобальту або нікелю й органічною рідиною, перемішують суміш, відокремлюють органічну рідину і сушать тверду фазу до сипучого стану, після чого виконують її термічне розширення (патент Російської Федерації RU 2134155, МКВ<sup>6</sup> B01J 20/06, B01J 20/20, B01J 20/30, дата подачі заявки 1998.11.03).

Як сполуку заліза використовують магнетит. Окислений графіт змішують з порошком магнетиту до вагового вмісту заліза 1,5-35 % у перерахуванні на метал. Як органічну рідину використовують бензин, ацетон, дизельне паливо або газовий конденсат.

Отриманий таким чином сорбент здобуває феромагнітні властивості, зберігаючи при цьому гідрофобність, високу сорбційну ємність і малу насипну щільність. Це дозволяє сорбентові залишатися на плаву навіть при максимальному насиченні нафтопродуктами. Збір насиченого нафтопродуктами сорбенту з поверхні води виконують за

(13) C2

(11) 76075

(19) UA

допомогою нескладного устаткування, оснащеного електромагнітом або постійним магнітом.

Зазначений сорбент може використовуватися і для очистки ґрунту, забрудненого нафтою і нафтопродуктами. У цьому випадку ґрунт необхідно перемішати з сорбентом і через деякий час після насичення сорбенту забрудненнями залити його водою. Сорбент разом з поглиненими нафтопродуктами спливає на поверхню води, звідкіль він може бути зібраний за допомогою магнітних пристроїв.

Відоме застосування сорбенту для очистки поверхні води від плівок нафти і нафтопродуктів у вигляді пінографіту з насипною щільністю 2,0-5,0 г/л, який одержують шляхом спінювання окисленого графіту при температурі 1100-1200°C (патент Російської Федерації RU 2140488, МКВ<sup>6</sup> E02B 15/04, C02F 1/28, C09K 3/32, B01J 20/20, B01J 20/30, дата подачі заявки 1998.09.30).

Спінювання сорбенту ведуть безпосередньо на місці збору нафти. Нанесення сорбенту на поверхню води здійснюють пульсуючим потоком повітря, сорбент витримують на поверхні води 0,5-3,0 доби, а потім збирають вакуумуванням. Нанесення сорбенту на поверхню води потоком повітря здійснюють розпиленням з висоти 0,1-0,5 м у кількості 0,02-0,03 г/г нафти.

Звичайно, що приведені приклади не вичерпують перелік відомих сорбентів нафти і нафтопродуктів на основі мінеральних компонентів. Характерним для сорбентів даного класу являється необхідність попередньої обробки мінеральних компонентів хімічними реактивами, застосування особливих теплових режимів обробки, що ускладнює технологію, підвищує вартість сорбентів. Важливим також являється той факт, що хімічні технології одержання таких сорбентів не гарантують їх екологічну безпеку, що в принципі властиво і для багатьох інших, штучно отриманих продуктів.

Відомі сорбенти нафти і нафтопродуктів, які отримані на основі природної сировини, зокрема сировини рослинного походження. До такої сировини відносяться відходи сільськогосподарського виробництва, такі як лушпайки (лузга) рису, гречки, вівса, жита, соняшника й інших сільськогосподарських культур. Відомо багато сорбентів нафти і нафтопродуктів, отриманих на основі зазначеної сировини.

Так, відомий фітосорбент на основі лушпайки дозрілого насіння соняшника, який одержують шляхом здрібнювання лушпайки, обробки здрібненої лушпайки кислотою, промивання водою і наступним сушкою (патент Російської Федерації RU 2060818, МКВ<sup>6</sup> B01J 20/30, B01J 20/24, дата подачі заявки 1994.01.04).

Як кислоту використовують соляну або сірчану кислоту. Обробку кислотою проводять протягом 35-45 днів при температурі 20°C. Можливо обробку кислотою виконувати 36 годин при використанні сірчаної кислоти при температурі 100°C. Промивання виконують спочатку дистильованою водою при нормальних умовах, а потім гарячою дистильованою водою при 80°C. Доцільно після промивання водою перед сушкою продукт додатково промивати етиловим спиртом.

Відомий сорбент для видалення нафти і наф-

топродуктів з води, в якості якого використовують лузгу зерен гречки, оброблену при 150-450°C протягом 10-20 хв. (патент Російської Федерації RU 2031849, МКВ<sup>6</sup> C02F 1/28, B01J 20/20, дата подачі заявки 1991.12.18).

Сорбент наносять на поверхню водойми. Плівка нафти чи нафтопродуктів поглинається сорбентом. Сорбент, насичений нафтою або нафтопродуктами, не тоне, збирається механічно з поверхні води і піддається регенерації шляхом обробки бензином.

Відомий сорбент для видалення масляних забруднень з води, в якості якого використовують лузгу зерен рису, карбоновану в середовищі повітря при температурі 450-600°C і атмосферному тиску, або при температурі 500-700°C і тиску 200-759 мм рт. ст., або в середовищі азоту при температурі 550-650°C і атмосферному тиску (патент Російської Федерації RU 2036843, МКВ<sup>6</sup> C02 F1/28, дата подачі заявки 1992.02.17).

Обробку поверхні води запропонованим сорбентом здійснюють при температурі 0-100°C. Регенерацію використаного сорбенту здійснюють його обробкою вуглецевими розчинниками (бензин, гас і т.п.), або органічними розчинниками (спирти і т.п.), або їх сумішами. Утилізацію відпрацьованого сорбенту здійснюють шляхом його спалювання з одержанням золотоподібного продукту, який містить мікроелементи, і застосовується як добриво.

Сорбенти даного типу більш екологічні в порівнянні з мінеральними сорбентами, однак, вимагають хімічної або термічної обробки, що ускладнює технологію, підвищує собівартість сорбентів.

Особливий інтерес представляють сорбенти, в яких органічною основою являється сапропель, який представляє собою мулисті відкладення прісних водойм, які містять велику кількість органічних речовин (лігніно-гумусовий комплекс, вуглеводи, бітуми й ін.) у колоїдному стані. Зазначений інтерес пояснюється тим, що сапропель, будучи екологічно чистим продуктом природного походження, не вимагає спеціальної хімічної або термічної обробки.

Так, відомий сорбент "СОРБЕКС" (патент Російської Федерації RU 2049107, МКВ<sup>6</sup> C09K 17/00, дата подачі заявки 1992.10.15), виконаний на органічній основі з додаванням мінеральних компонентів. Як органічну основу використовують сапропель, а як мінеральні компоненти цеоліт і глинозем при наступному співвідношенні компонентів, в мас. %:

сапропель	60-70,
цеоліт	23-27,
глинозем	8-11.

Запропонований склад удає сполучає властивості сапропелю як добрива (зміст органіки в сапропелі складає 28-30 %) з мінеральними добавками - цеолітом і глиноземом. Останній, виступаючи як коагулянт, витягає елементи із сапропелю, у результаті чого в сапропелі звільняються додаткові пори, збільшується сорбційна ємність останнього.

"СОРБЕКС" застосовується для детоксикації земель у сполученні з удобрювальним і структуризуючим ефектами.

Сапропель висушують любим з відомих спо-

собів до вологості 10-15 %. Усі компоненти суміші дроблять до одержання часток розміром не більш 1 мм і потім змішують у заданій пропорції. Підготовлену таким чином суміш вносять у ґрунт.

"СОРБЕКС" має досить високу сорбційну здатність, зменшує вміст у ґрунті рухливих форм важких металів, зокрема, міді і цинку, здійснює структурування ґрунту, збагачує ґрунт органікою і мікроелементами, у результаті чого прискорюється введення забруднених територій у сільськогосподарський обіг. Недоліком "СОРБЕКС" являється його низька ефективність у відношенні нафтопродуктів унаслідок того, що границі сорбенту обволікаються плівкою і утрачають свої сорбційні властивості.

Як прототип вибрано сорбент, який використовують для комплексної очистки води і поверхні ґрунту від нафтопродуктів (патент Російської Федерації RU 2198987, МКВ<sup>7</sup> E02B 15/04, C02F 1/28, B01J 20/22, B09C 1/00, дата подачі заявки 2000.12.25).

Запропоновано використання як сорбенту для комплексної очистки води і поверхні ґрунту від нафтопродуктів сапропелю, що додатково містить обвуглецьовану лляну костру при наступному співвідношенні компонентів, у мас. % :

сапропель	50-80 %,
обвуглецьована лляна костра	20-50 %.

При цьому, крім підвищення ефективності комплексної очистки води і поверхні ґрунту від нафтопродуктів вирішується задача утилізації лляної костри.

Сапропель має високими сорбційні властивості у відношенні органіки, тому що присутність у ньому гумінових речовин обумовлює високу ємність катіонного обміну. Однак, внесення вогкого сапропелю в ґрунт зв'язано з рядом технічних труднощів: важко рівномірно розподілити пастоподібну масу по поверхні ґрунту, при висиханні сапропель коагулює й утворює на поверхні ґрунту суцільну кірку. Тому вогкий сапропель гранулюють і висушують. При цьому його сорбційна активність різко знижується. Присутність же вуглецю лляної костри (20-50 %) значно збільшує сорбційну поверхню гранул сорбенту і відповідно його сорбційну активність. Сам же вуглець лляної костри виявляє високу сорбційну активність у відношенні органіки, зокрема нафтопродуктів.

Запропонований сорбент одержують таким чином. Костру піддають піролізу (обвуглецьовуванню) при температурі 350°C без доступу повітря протягом 10-12 годин. Свіжий (що зберігався в анаеробних умовах) пастоподібний сапропель з вологістю 80-90 % розтирають у заданому ваговому співвідношенні з обвуглецьованою лляною кострою, гранулюють і гранули розміром 0,2-0,5 см сушать при температурі 105°C.

Сорбент для комплексної очистки води і ґрунту від нафтопродуктів, вибраний як прототип, являється екологічно чистим і досить ефективним засобом очистки води і ґрунту від нафтопродуктів. Однак наявність двох компонентів і, що особливо, необхідність термічної обробки одного з компонентів (піроліз лляної костри при температурі 350°C без доступу повітря протягом 10-12 годин) ускладнюють технологію одержання сорбенту і підвищу-

ють його вартість.

Як впливає з вище приведеного, існує проблема одержання ефективних екологічно чистих, доступних і дешевих сорбентів для очистки забруднених нафтою і нафтопродуктами водойм, водних акваторій і земель.

В основу винаходу поставлена задача розширення сировинної бази екологічно чистих, дешевих і ефективних сорбентів нафти і нафтопродуктів.

Поставлена задача вирішується застосуванням біогумуса червоного каліфорнійського черв'яка як сорбента нафти і нафтопродуктів.

Біогумус червоного каліфорнійського черв'яка - це, насамперед, екологічно чистий біологічний продукт життєдіяльності червоного каліфорнійського черв'яка. Одержують біогумус методом переробки органічних відходів (гною, соломи, листів, тирси і т.д.) за допомогою червоного каліфорнійського черв'яка (технологія вермикультивування). Органічні матеріали проходять повну переробку в травному тракті черв'яків, піддаються глибоким структурним змінам, розкладаються до амінокислот, збагачуються біологічно активними речовинами. Біогумус містить у збалансованому природою вигляді фульвокислоти, амінокислоти, гумінові кислоти, гумати, велику кількість біологічно активних речовин, ферменти, вітаміни, ґрунтові антибіотики, має бактерицидні, фунгіцидні властивості, придушує хвороботворну мікрофлору. Доведено, що компоненти біогумуса нетоксичні, неканцерогенні, немутагенні.

Біогумус має також ряд корисних технологічних властивостей. Не горить, має оптимальні параметри пористості, вологостримання. Механічна структура дозволяє звертатися з ним як із сипучою сухою речовиною.

Для біогумуса червоного каліфорнійського черв'яка характерна надзвичайно розвинена корисна мікрофлора. Так, в одному грамі біогумуса в природному симбіозі знаходиться до  $2 \times 10^{12}$  мікроорганізмів, у тому числі і консорціум аеробних мікроорганізмів-нафто деструкторів.

Біогумус використовується як добриво для вирощування овочевих культур, плодових дерев, у тепличних господарствах, розплідниках квітів, у міському природоохоронному комплексі для озеленення парків, зон відпочинку, а також як сировина для виробництва екологічно чистих концентрованих біологічно активних препаратів (біостимулятори росту, біоімунали, біостабілізатори, біофунгіциди, біобактеріциди, біопестициди й ін.), які застосовуються для живлення рослин і захисту їх від захворювань і шкідників.

Авторами експериментально встановлено, що біогумус червоного каліфорнійського черв'яка має високі сорбційні властивості у відношенні органічних речовин, зокрема нафти і нафтопродуктів. Ці властивості в основному пояснюються високим змістом у біогумусі фульвокислот, амінокислот, гумінових кислот, гуматов, що обумовлюють високу ємність катіонного обміну.

Авторами не виявлено відомостей про застосування біогумуса червоного каліфорнійського черв'яка як сорбента органічних речовин, зокрема нафти і нафтопродуктів.

Ефективність застосування біогумуса червоно-

го каліфорнійського черв'яка як сорбента нафти і нафтопродуктів перевірялася в лабораторних умовах.

Експеримент 1. У ємність, заповнену водою, місткістю 1 л додавали бензин. На поверхні води утворився шар бензину товщиною близько 1 см. Поверхню посипали порошкоподібним біогумусом червоного каліфорнійського черв'яка. Частинки біогумуса негайно починали взаємодіяти з бензином, поглинали його з утворенням грудок розміром до 1,0-1,5 см, які осідали на дно ємності у вигляді колоїдного осаду, що включає поглинені забруднювачі. Витрати біогумуса визначалися зникненням плям бензину на поверхні води. Процес осадження займав 1,5-2,0 хв. Після відстоювання злита з ємності вода не містила домішок бензину.

Експеримент 2. У ємність, заповнену водою, місткістю 1 л додавали мінеральну олію. На поверхні води утворився шар мінеральної олії товщиною близько 0,3 см. Поверхню посипали порошкоподібним біогумусом червоного каліфорнійського черв'яка. Частинки біогумуса негайно починали взаємодіяти з мінеральною олією, поглинали її з утворенням грудок розміром до 1,0 см, які осідали на дно ємності у вигляді колоїдного осаду, що включає поглинені забруднювачі. Витрати біогумуса визначалися зникненням плям мінеральної олії на поверхні води. Процес осадження займав до 1,0 хв. Після відстоювання злита з ємності вода не містила домішок мінеральної олії.

Технологія приготування сорбенту наступна. Біогумус червоного каліфорнійського черв'яка висушують до вологості 10-15 %. Сушку виконують у природних умовах або в умовах продувки і нагрівання до температури, що не перевищує 50-55°C, що виключає загибель мікрофлори. Висушений біогумус подрібнюють на підходящому устаткуванні, наприклад за допомогою кульового млина, до тоніни помелу 0,1-0,3 мм. Одержують сипучий порошок, готовий для застосування як сорбент органічних речовин, у тому числі нафти і нафтопродуктів.

Технологія відрізняється простотою і дешевиною, тому що отриманий продукт являється однокомпонентним, не вимагає значних енерговитрат для його виробництва (не вимагає термічної обробки).

Застосовують сорбент чином.

При очистці водойми або водної акваторії від

забруднень нафтою або нафтопродуктами порошкоподібний сорбент подають на поверхню води розпиленням за допомогою повітряного потоку. Частинки сорбенту поглинають забруднення, агрегуються в грудки й осідають на дно водойми або в спеціальні приймачі - накопичувачі у вигляді колоїдного осаду, що включає поглинені забруднювачі, відкіля відкачується насосом і утилізується.

У невеликих водоймах відкачувати осілий сорбент з водойми не обов'язково за умови періодичного барботажу водойми повітрям. У таких умовах відбувається активний розвиток аеробних мікроорганізмів-нафтодеструкторів, які переробляють забруднення в нейтральні, нешкідливі для навколишнього середовища продукти.

При очистці ґрунту від забруднень нафтою або нафтопродуктами порошкоподібний сорбент наносять на ґрунт і перемішують із ґрунтом шляхом оранки або перекопування.

Сорбент зв'язує нафту або нафтопродукти, попереджаючи їх подальше розповсюдження, а аеробні мікроорганізми-нафтодеструктори згодом переробляють забруднення в нейтральні, нешкідливі для навколишнього середовища продукти. При цьому паралельно відбувається удобрення ґрунту.

При очистці кам'янистої поверхні (наприклад, кам'янистий берег моря) від забруднень нафтою або нафтопродуктами порошкоподібний сорбент подають на поверхню розпиленням за допомогою повітряного потоку. Сорбент зв'язує нафту або нафтопродукти, попереджаючи їх подальше розповсюдження, а аеробні мікроорганізми-нафтодеструктори згодом переробляють забруднення в нейтральні, нешкідливі для навколишнього середовища продукти.

Застосування біогумуса червоного каліфорнійського черв'яка як сорбента нафти і нафтопродуктів забезпечує:

- розширення сировинної бази ефективних сорбентів нафти і нафтопродуктів, які застосовуються для очистки водойм, водних акваторій і земельних угідь від забруднень;

- абсолютну екологічну чистоту сорбенту;

- технологічність і здешевлення сорбенту;

- можливість ефективної нейтралізації забруднень аеробними мікроорганізмами - нафтодеструкторами без проблем утилізації використаного сорбенту.