

ЭКОЛОГИЯ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЕ

УДК 54-414:544.722.132

DOI: 10.18324/2077-5415-2016-1-135-139

Результаты исследования гидрофильности полимерных сорбентов серии «Униполимер»

С.И. Васильев^a, Л.А. Лапушова^b, В.М. Мелкозеров^c, Я.В. Матвейкина^d, Л.Н. Горбунова^e

Сибирский федеральный университет, пр. Свободный 82, Красноярск, Россия

^as-vasilev1@yandex.ru, ^blyubov_lapushova@mail.ru, ^clm2623367@mail.ru, ^dyana57851@yandex.ru, ^es-vasilev1@yandex.ru

Статья поступила 30.12.2015, принята 25.01.2016

Как показывает анализ эксплуатационных характеристик, полимерные сорбенты серии «Униполимер» занимают ведущее место на рынке и применимы при локализации и очистке поверхностей гидросферы, нефтепораженных грунтов, сточной, оборотной и технологической воды, отработавших буровых растворов, промывочных жидкостей, а также токсичных и ядовитых химических соединений при ликвидации аварийных техногенных ситуаций. Ранее проведенные исследования полимерных сорбентов выявили наличие сквозных и тупиковых пор. В условиях атмосферного давления они обеспечивают проявление капиллярного эффекта, который способствует насыщению порового пространства водой, опровергая тезис о полной гидрофобности данных сорбентов. Таким образом, на основании результатов практического применения, не отрицая достоверность основных эксплуатационных характеристик, подвергнут сомнению тезис о гидрофобности полимерных сорбентов серии «Униполимер». Результаты лабораторных исследований позволили найти уравнение зависимости веса проникающей в сорбент и удерживаемой им поровой воды в функции времени нахождения образцов сорбента в воде. Для получения относительной характеристики гидрофильности полимерных сорбентов вес воды, вмещенной порами, был отнесен к исходному весу образцов сорбента. С использованием аппарата математической статистики получены критерия Пирсона, Колмогорова – Смирнова, которые позволили доказать, что эта зависимость имеет вид логарифмически нормального распределения и более оптимальна по сравнению с законами нормального и равномерного распределения. Найдены функции плотности и достоверности результатов исследования, отображенные в виде гистограмм.

Ключевые слова: полимерный сорбент; гидрофильность; гидрофобность сорбента; закон распределения; плотность и достоверность результатов; показатель выборки экспериментальных данных.

Research results for hydrophilic behaviour of polymeric sorbents of «Unipolymer» family

S.I. Vasilyev^a, L.A. Lapushova^b, V.M. Melkozherov^c, Y.V. Matveykina^d, L.N. Gorbunova^e

Siberian Federal University; 82, Svobodny Ave., Krasnoyarsk, Russia

^as-vasilev1@yandex.ru, ^blyubov_lapushova@mail.ru, ^clm2623367@mail.ru, ^dyana57851@yandex.ru, ^es-vasilev1@yandex.ru

Received 30.12.2015, accepted 25.01.2016

According to the analysis of utilization properties, polymeric sorbents of «Unipolymer» family occupy leading position in the market of sorbents and are used for locating and cleaning hydrosphere surfaces, oil-contaminated soils, waste, recirculated and process waters, return mud, washing fluids, toxic, poisonous and chemical compounds when eliminating technogenic emergency situations. The previous studies of polymeric sorbents revealed the existence of through and one-side open pores. They lead to the capillary effect under conditions of atmospheric pressure. The capillary effect, in its turn, contributes to saturation of pore space of polymeric sorbents with water that refutes the thesis of their absolute water-repelling properties. Thus, the results of practical application doubted the thesis of water-repelling properties of polymeric sorbents of «Unipolymer» family without denying the validity of their basic utilization properties. The results of laboratory research made it possible to derive an equation showing the dependence of the weight of water penetrated into the sorbent and retained there in the time function of sorbent samples stay in water. To assess the relative wetting properties of polymeric sorbents the weight of water absorbed by pores was correlated with the initial weight of the sorbent samples. Using the apparatus of mathematical statistics Pirson and Kolmogorov-Smirnov criteria were obtained. It allowed proving that the dependence mentioned above has the form of a log normal distribution and is more optimal than the normal distribution law and equipartition law. The functions of density and reliability of the research results were found. They are displayed in the form of histograms.

Key words: polymer sorbent; sorbent hydrophilic behaviour; water-repelling sorbent properties; distribution law; density and results reliability; sampling rate for the experimental data.

Введение

Данные научных публикаций указывают, что полимерные сорбенты «Меном», «Униполимер», «Униполимер-М» и «Униполимер-био» гидрофобны, имеют избирательную сорбционную способность только по отношению к нефти, нефтепродуктам и их соединениям, созданы на основе нетоксичной модифицированной водорастворимой смолы и благодаря технологии вспенивания и отверждения имеют высокую пористость (84–93 %), причем большинство (до 90 %) пор являются сквозными, открытыми [1]. Сорбционная способность сорбентов, полученных на основе полимерных композиций, проверена на ряде нефтепродуктов и их производных, а также на жидких химических веществах в климатических условиях холодного и арктического климата [2–4]. Сорбент применим при локализации и очистке поверхностей гидросферы, грунта, сточной, оборотной и технологической воды, растворителей, токсичных, ядовитых, химических, агрессивных и радиоактивных соединений, а также растворенных ионов тяжелых металлов при проведении плановых и профилактических мероприятий, ликвидации аварийных техногенных ситуаций. Сорбционные характеристики полимерных сорбентов глубоко изучены методом капиллярной пропитки в условиях жидкофазного контакта [6–8].

Исследования контакта сорбента с водой. Тезис о полной гидрофобности указанных сорбентов в научной литературе приобрел статус аксиомы, многократно повторяемой во всех публикациях авторов научных разработок, темой которых являются сорбенты данной группы [9; 10]. В лаборатории «Сорбенты, сорбирую-

щие изделия» Сибирского федерального университета поставлен эксперимент, целью которого является подтверждение или опровержение этой аксиомы.

Для проведения эксперимента использованы шесть образцов сорбента кажущейся плотности полимера 0,0070–0,014 г/см³. Образцы имеют правильную геометрическую форму в виде куба, размеры граней которого 30 мм, одинаковый вес — 0,68 г и помещены для исследования гидрофобности сорбента в чашки Петри с водой (рис. 1). Взвешивание образцов произведено на электронных весах высокой точности с погрешностью менее 1 % «Balance LEKI B5002».

Полимерный материал в процессе исследования находился в условиях действия поверхностных сил на границе раздела «вода – сорбент» при температуре 25 °С и относительной влажности воздуха в помещении лаборатории 45 % [11].

Непрерывно регистрируемое изменение количества впитываемой в каждый из образцов воды позволило вычислить параметры капиллярной пропитки. При этом вес впитываемой воды определялся через каждые 24 ч как разница между текущим весом образца и весом контрольного образца до помещения его в водную среду.

Для получения относительной характеристики гидрофильности полимерных сорбентов вес воды, впитанный порами, был отнесен к исходному весу образцов сорбента.

Впоследствии была рассчитана плотность исследования опытных экспериментальных данных на гидрофильность образцов полимерного сорбента (табл. 1).

Таблица 1

Распределение результатов исследования образцов полимерного сорбента на гидрофильность по частоте и плотности распределения

Диапазон	Граница		Частость		Плотность распределения
	левая	правая	эмпирическая	теоретическая	
1	0,68000	1,76600	0,105263	0,063372	0,069639
2	1,76600	2,85200	0,052632	0,115747	0,146534
3	2,85200	3,93800	0,157895	0,199013	0,212963
4	3,93800	5,02400	0,210526	0,238996	0,213771
5	5,02400	6,11000	0,473684	0,382871	0,148208
Итого			1,000000	1,000000	

Полученные данные (табл. 1) поровой вместимости воды подвергнуты логической и математической проверке. После формирования выборки данных в соответствие с ГОСТ 8.207–76 проверена ее принадлежность закону распределения с помощью критерия согласия Пирсона. Данные позволяют получить графическую и аналитическую зависимость относительного веса воды, впитываемой полимерным сорбентом, от времени нахождения в открытой воде (рис. 1).

Результаты показателей выборки экспериментальных данных приведены в табл. 2.

Закон распределения. Сравнительный анализ значений Пирсона нормального распределения, логарифмически нормального распределения, равномерного распределения позволяет сделать вывод, что уравнение регрессии изменения веса воды в поровом пространстве полимерного сорбента «Униполимер» имеет вид логарифмически нормального закона (табл. 2, показатели 25, 26; 28, 29; 31, 32).

При обработке экспериментальных данных методами математической статистики получено уравнение зависимости относительного веса поровой воды (g) от времени (t) нахождения образцов сорбента в воде:

$$g = 1,362 + 1,9065 \ln(t).$$

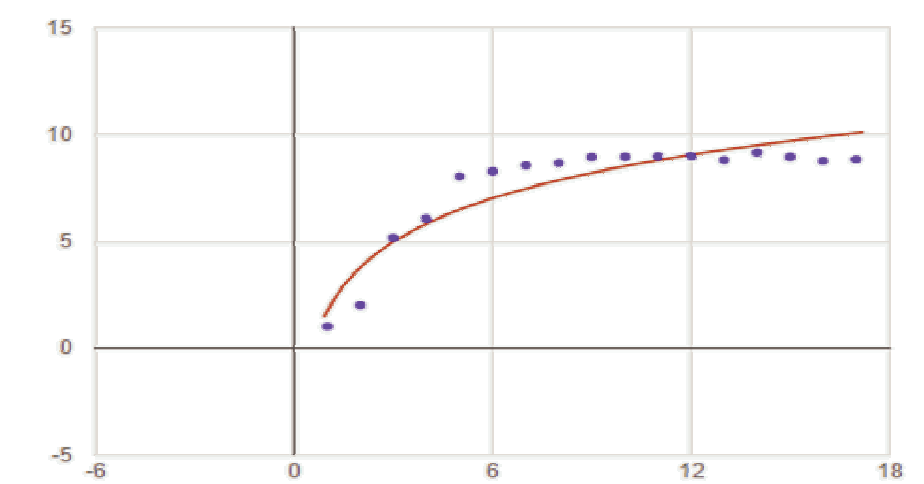


Рис. 1. Зависимость относительного веса поровой воды в образцах полимерного сорбента от времени насыщения

Таблица 2

Показатели выборки случайной величины

Показатель	Наименование показателя	Величина
Входные данные		
1	Количество опытов	18
2	Повторяемость опытов	6
3	Уровень значимости	0,05
Выходные данные		
4	Минимальное значение фактора	0,6800000000
5	Максимальное значение фактора	6,1100000000
6	Размах вариации	5,4300000000
7	Центральный момент первого порядка	-0,0000000000
8	Центральный момент второго порядка	3,0191745152
9	Центральный момент третьего порядка	-4,7950922694
10	Центральный момент четвертого порядка	23,3180692529
11	Мода	5,4118571429
12	Медиана	4,9636666667
13	Асимметрия выборки	-0,9140388243
14	Экссесс выборки	-0,4419080334
15	Выборочное среднее значение фактора	4,4921052632
16	Среднее линейное отклонение фактора	1,4447091413
17	Среднее квадратическое отклонение фактора	1,7375771969
18	Стандартное отклонение фактора	1,7851908673
19	Средняя квадратическая ошибка фактора	0,4095508729
20	Ошибка в % от среднего значения фактора	9,1171254664
21	Эмпирическая дисперсия выборки	3,1869064327
22	Вариации отклонения от среднего значения	2,0871845029
23	Риск отклонения от среднего значения	1,4447091413
24	Коэффициент вариации	38,6806874533
Нормальное распределение		
25	Вычисленное значение критерия Пирсона	0,096
26	Табличное значение критерия Пирсона	6,041
27	Критерий согласия Колмогорова – Смирнова	0,409
Логарифмически нормальное распределение		
28	Вычисленное значение критерия Пирсона	9,107
29	Табличное значение критерия Пирсона	6,041
30	Критерий согласия Колмогорова – Смирнова	2,670

Показатель	Наименование показателя	Величина
Показатель	Наименование показателя	Величина
Равномерное распределение		
31	Вычисленное значение критерия Пирсона	0,537
32	Табличное значение критерия Пирсона	6,041
33	Критерий согласия Колмогорова – Смирнова	1,280

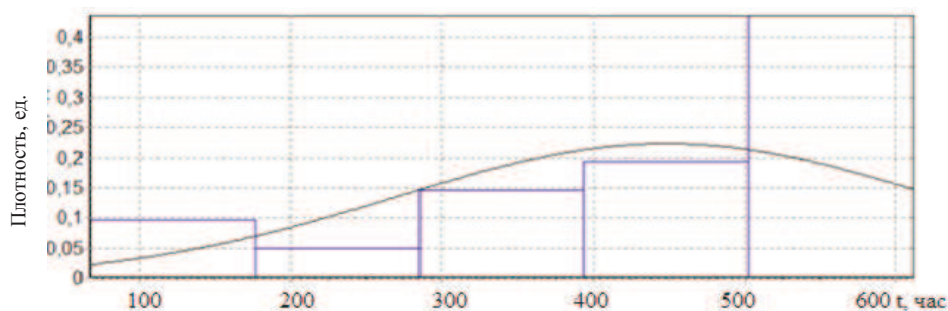


Рис. 2. Гистограмма распределения плотности результатов замера показателя гидрофильности полимерного сорбента в зависимости от времени

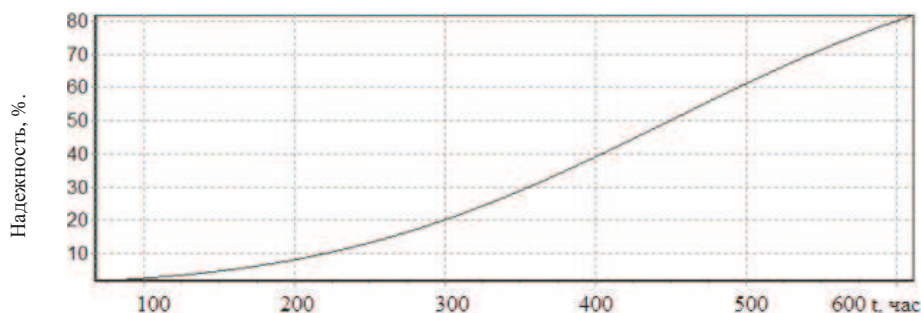


Рис. 3. Гистограмма распределения надежности результатов замера показателя гидрофильности полимерного сорбента в зависимости от времени

Графические зависимости (рис. 2 и 3) позволяют оценить плотность и надежность распределения результатов замера показателя гидрофильности. Плотность распределения результатов замера массы воды, заполняющей поры полимерного сорбента, достигает значения 0,225, а показатель надежности результатов замера показателя гидрофильности полимерного сорбента в зависимости от времени — 80 % при условии проведения исследований в течении 600 ч.

Выводы

1. Полимерные сорбенты серии «Униполимер» не обладают абсолютной гидрофобностью. Поровая вместимость воды сорбентами указанной группы описывается уравнением логарифмически нормального распределения $g = 1,362 + 1,9065 \ln(t)$.

2. Пороговым значением времени полного заполнения водой порового пространства полимерных сорбентов является 600 ч. При полном заполнении порового пространства полимерных сорбентов серии «Униполимер» свойство плавучести полимерных сорбентов сохраняется.

Литература

1. Лапушова Л.А. Васильев С.И. Результаты исследования структуры полимерных сорбентов «Униполимер-М» для ликвидации техногенных разливов нефти и нефтепродуктов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2015. № 6. С. 17-21.
2. Мелкозеров В.М., Васильев С.И. Охрана окружающей среды и рациональное недропользование при разработке, эксплуатации нефтяных месторождений, транспортировке нефти и нефтепродуктов. Германия, изд-во Lambert Academic Publishing, 2011. 286 с.
3. Левченко А.Г., Витковский М.И., Федотова А.С., Куркин В.А. Рекультивация почв сельскохозяйственного назначения с применением сорбента «Униполимер-М» // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2013. № 10. С. 42-46.
4. Мелкозеров В.М., Васильев С.И., Вельп А.Я. Исследование эксплуатационных характеристик модифицированных многоцелевых карбамидных порошковых сорбентов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2010. № 8. С. 34-39.
5. Васильев С.И., Мелкозеров В.М., Вельп А.Я., Горбунова Л.Н., Саначева Г.С., Федотова А.С. Технология сорбционной и биологической очистки биосферы от загрязнений неф-

тепродуктами // Системы. Методы. Технологии. 2011. № 11. С. 168-179.

6. Мелкозеров В.М., Васильев С.И., Вельп А.Я., Горбунова Л.Н., Гуревич Ю.Л., Ладыгина В.П., Трусей И.В. Очистка нефтезагрязненных земель и водоемов Сибири с применением адсорбентов // Нефтепромысловое дело. 2010. № 11. С. 58-62.

7. Крылышкин Р.Н., Марьянчик Д.И., Мелкозеров В.М., Васильев С.И., Вельп А.Я. Эксплуатационные свойства полимерных сорбентов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Сер. Техника и технологии. 2011. Т. 4, № 4. С. 369-379.

8. Васильев С.И. Эффективная ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов с применением современных технологий и полимерных сорбентов // Системы. Методы. Технологии. 2010. № 3. С. 115.

9. Васильев С.И., Мелкозеров В.М. Композиция для карбамидного пенопласта: пат. 2411267. Рос. Федерация; заявл. 14.07.09; опубл. 10.02.11, Бюл. № 4.

10. Васильев С.И. Мелкозеров В.М., Лапушова Л.А. Результаты исследования рабочих характеристик полимерных сорбентов, используемых для очистки нефтезагрязненных объектов и предотвращения их возгораний // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе: сб. науч. ст. М., 2013. № 1. С. 29-32.

11. Васильев С.И., Лапушова Л.А., Бежелова А.В., Федотова А.С. Результаты исследования побочного влияния полимерных сорбентов серии «Униполимер» на гидробионты Сибири // Изв. Вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2012. № 1. С. 140-144.

References

1. Lapushova L.A., Vasil'ev S.I. The results of studies of the structure of polymer sorbents "Unipolimer-M" for the elimination of man-caused oil spills // Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse. 2015. № 6. P. 17-21.

2. Melkozerov V.M., Vasil'ev S.I. Environmental protection and rational use of mineral resources in the development, exploitation of oil fields, transportation of oil and petroleum products. Germaniya, izd-vo Lambert Academic Publishing, 2011. 286 p.

3. Levchenko A.G., Vitkovskii M.I., Fedotova A.S., Kurkin V.A. Recultivation of soil for agricultural use with sorbent "Unipolimer-M" // Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse. 2013. № 10. P. 42-46.

4. Melkozerov V.M., Vasil'ev S.I., Vel'p A.Ya. The research of operational characteristics of the modified multipurpose carbamide foam plastics // Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse. 2010. № 8. P. 34-39.

5. Vasil'ev S.I., Melkozerov V.M., Vel'p A.Ya., Gorbunova L.N., Sanacheva G.S., Fedotova A.S. Technique of sorption and biological cleaning of biosphere from oil products pollution // Systems. Methods. Technologies. 2011. № 11. P. 168-179.

6. Melkozerov V.M., Vasil'ev S.I., Vel'p A.Ya., Gorbunova L.N., Gurevich Yu.L., Ladygina V.P., Trusei I.V. Purification of oil-polluted lands and water bodies of Siberia using adsorbents // Oilfield Engineering. 2010. № 11. P. 58-62.

7. Krylyshkin R.N., Maryanchik D.I., Melkozerov V.M., Vasil'ev S.I., Vel'p A.Ya. Operating properties of polymer sorbents // Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Ser. Tekhnika i tekhnologii. 2011. Т. 4, № 4. P. 369-379.

8. Vasil'ev S.I. Effective abandonment of emergency of oil spill and oil products by the application of the current technologies and polymer sorbate // Systems. Methods. Technologies. 2010. № 3. P. 115.

9. Stalemate. 2411267 Russian Federation, MCI Composition for carbamide polyfoam / S. I. Vasilyev, V. M. Melkozerov//B. I. 2011. № 4.

10. Vasilyev , and . Melkozerov VM Lapushova L.A. The findings of performance polymeric sorbents used for the purification of oil-contaminated sites and prevent fires // Protection of the environment in the oil and gas complex , Moscow, VNIIONG , 2013. № 1. S. 29-32

11. Vasilyev S. I., Lapushova L.A., Bezheleva A.V. Results of research of collateral influence of polymeric sorbents of the Unipolimer series on hydrobionts Siberia // Izv. Higher education institutions. Applied chemistry and biotechnology. Irkutsk: IRTU, 2012. № 1. P. 140-144.