

*Сиявуш Караев, Карам Шыхалиев*

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ  
ТРАНСПОРТИРОВКИ НЕФТИ И  
НЕФТЕПРОДУКТОВ И НОВЫЕ  
МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДНОЙ  
ПОВЕРХНОСТИ ОТ НЕФТИ И  
НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Hannover 2014

*Сиявуш Караев*  
*Карам Шыхалиев*

**Экологические проблемы  
транспортировки нефти и  
нефтепродуктов и новые методы  
очистки водной поверхности от  
нефти и нефтепродуктов**

Sonderdruck aus  
Hannoversches Jahrbuch  
Band 4, 2014  
Serie: Ökologie

*Unter Förderungen der Europäischen  
Akademie der Naturwissenschaften e.V.*

Hannover 2014

УДК 628.620

Сиявуш Караев, Карам Шыхалиев

Экологические проблемы транспортировки нефти и нефтепродуктов  
и новые методы очистки водной поверхности от нефти и  
нефтепродуктов

Hannover – 2014

Авторы: Сиявуш Караев – академик Азербайджанской Национальной  
Академии Наук, д.х.н., профессор,

Карам Шыхалиев – академик Европейской академии наук, д.т.н.,  
профессор

Научный редактор: к.т.н., Ю.Н.Кахраманлы, доктор философии  
Г.А.Алиева

Рецензент: Президент Международной академии «Эко-энергетика»  
д.т.н., профессор Фаган Алиев

Президент Европейской академии Естественных Наук, профессор  
Владимир Тыминский

Сиявуш Караев, Карам Шыхалиев. Экологические проблемы  
транспортировки нефти и нефтепродуктов и новые методы очистки  
водной поверхности от нефти и нефтепродуктов. Hannover, EAEN, 2014,  
44 стр.

ISBN 978-9952-453-16-4

655(07)-2014

## **Sorbent based on processing of worn car tyres for cleaning of water surface from oil and oil products**

Influence of rubber containing capsulized rubber-technical goods, especially work car tyres to environment has been studied.

It has been determined that for solving of ecological problem of utilization of worn car tyres causing harm to environment their processing for receiving different materials and goods is necessary because great amount of produced car tyres and their relative shortlife provides enough amounts of raw materials for processing.

Investigations on rubber crumbs use received in worn car tyres processing as a sorbent for water surface cleaning from oil and oil products have been carried out.

It has been revealed that rubber product or crumbs unlike other rubber tyre crumbs can't be folded, but have the structure of elastic net and as a result they have high sorbtion ability.

Influence of sorbent quantity – rubber crumbs and oil sorbtion time on water surface cleaning degree has been studied.

It has been determined that rubber crumb received in processing (creeshing) of protector part of worn car tyres is an excellent sorbent for oil and oil products with the help of which spread of oil and oil products on the surface of the see and other wervours during breakdowns can be removed.

Effeciency of the application of offered sorbent for cleaning of water surface from oil and oil products is determined by high ability of sorbtion of oil and oil products, reliability of removing of swelled rubber crumb in oil and oil products, localization opportunity of oil spot and providing of shore productionk

## Содержание

Sorbent based on processing of worn car tyres for cleaning of water surface from oil and oil products .....	3
Экологические проблемы транспортировки нефти и нефтепродуктов и новые методы очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов .....	5
Введение .....	5
Сорбенты .....	13
1. Сорбенты на основе природных полимеров .....	16
2. Волокнистые сорбенты .....	17
3. Сорбент на основе углеродсодержащего материала .....	19
4. Полимерные сорбенты .....	22
5. Сорбенты на основе изношенных шин .....	26
6. Сорбент РП (резиновая пыль) .....	29
7. Применение отработанного сорбента для модификации нефтяного дорожного битумов .....	30
8. Применение сорбента после освобождения его от нефти .....	31
Список использованной литературы .....	37
Об авторах .....	41
Караев Сиявуш Фархад оглы .....	41
Шыхалиев Карам Сейфи оглы .....	43

# **Экологические проблемы транспортировки нефти и нефтепродуктов и новые методы очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов**

## ***Введение***

На современном этапе развития цивилизации перед человечеством возник целый ряд проблем глобального характера, связанный с постоянно растущим антропогенным воздействием на природу. Среди наиболее реальных опасностей для жизни и здоровья людей, в первую очередь, следует указать на снижение запасов пресной воды, резкое повышение содержания в почве и воде токсичных соединений, увеличение вредных выбросов в атмосферу, постоянно растущий уровень радиации и т.п. Значительную экологическую опасность представляют также все процессы, связанные с добычей, хранением, переработкой и транспортировкой нефти. Глобальное загрязнение окружающей среды, с одной стороны, и очень быстрое истощение природных ресурсов, с другой стороны, могут привести к мировому кризису все человечество [1-4].

Практически вся технологическая цепочка по разведке и добыче нефти, ее транспортировке, хранению, заканчивая переработкой и использованием нефтепродуктов, связана с сильным загрязнением окружающей среды. При этом ухудшение экологии окружающей среды в первую очередь отражается на здоровье человека. Иначе говоря, человек, оказывая антропогенное влияние на окружающую среду, впоследствии сам сталкивается с законом «бумеранга», оказавшись под воздействием высокого уровня загрязнения [5].

В условиях интенсивного развития промышленности нефть продолжает оставаться наиболее эффективным и востребованным видом топлива [6]. Согласно прогнозам спрос на нефть в мире будет непрерывно расти. Судя по разведанным запасам, в 2020-2030гг. в мире будет добыта практически вся нефть [6], хотя по данным [7,8] общее количество рассеянных углеводородов в осадочных породах континентов составляет примерно  $80 \times 10^{17}$  т, что в десятки раз превышает разведанные запасы ( $2.2 \times 10^{17}$  т).

Проблема очистки поверхностных и сточных вод от нефти является

одной из кардинальных проблем охраны окружающей среды, поскольку нефть и нефтепродукты наносят колоссальный урон биосфере [9]. Катастрофических размеров достигло загрязнение океана, в него попадает 30млн.т.нефти в год. Площадь нефтяной пленки на поверхности составляет 1/5 площади океана. Нефтяная пленка в таких размерах очень опасна. Она нарушает газо- и влагообмен между атмосферой и гидросферой, угнетает развитие жизни, особенно планктона, обуславливает более высокое (на 2-3%) альbedo, чем поверхность чистого океана. Ежегодные потери нефти оценивают миллиардами долларов. Важной причиной экологических катастроф является износ оборудования, превышающий допустимые нормы. На предприятиях стран СНГ износ достигает 80-90%. Например, только из-за аварий на нефтепроводах в России ежегодно разливается 5-7% добытой нефти, или 15-20 млн.тонн. Суммарная оценка прямых потерь нефти составляет в среднем около 2 млрд. долларов. Однако экологический ущерб от таких инцидентов многократно превосходит прямые потери. К колоссальным экономическим потерям привели крупномасштабные аварии нефтепроводов в Коми (1994г.), Башкирии (1995г.) [2].

Известно, что один литр нефтепродуктов может исключить из питьевого баланса 1млн.литров воды; один килограмм образует на поверхности воды нефтяную пленку площадью 1 га, губительную для обитателей акватории [2]. Наиболее эффективным способом очистки от этих видов загрязнений является то, что они должны обладать олеофильными и гидрофобными свойствами. Способы очистки включают равномерное нанесение на нефтяное пятно сорбирующего вещества, впитывающего нефть или нефтепродукты, с последующим извлечением полученного пласта с водной поверхности механическими средствами [2-5]. Недостатками известных сорбционных способов очистки водной поверхности от нефтепродуктов является использование дефицитных материалов (древесины, опилок, активированного угля); необходимость обработки сорбентов гидрофобными реагентами (например, всплывным маслом) [5] и регенерации сорбентов активированным углем [3-4], причем последняя тоже сложна и требует значительных материальных затрат и многоступенчатой технологии.

С целью усовершенствования способа очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов, разработан [2-7] новый порошковый сорбент, полученный на основе отходов производства, не требующий сложной технологии приготовления, обладающей более высокой сорбционной емкостью по сравнению с известными [2-7]. За счет этого

происходит снижение технико-экономических затрат, обеспечение сбора образующего агломерата с поверхности воды, утилизация порошкообразных отходов производства и нефтяных пятен [10-14].

Сущность разработанного способа состоит в том, что в качестве сорбента используют отходы производства: остаточный бурый уголь (ОБУ) и алюмосиликатные микросферы (АСМС), получающиеся при сжигании органического топлива на ГРЭС и концентрирующиеся в золошлаковых отходах (ЗШО). На поверхность воды, содержащей нефтяную пленку толщиной 0,45-1,30 мм, равномерно наносят порошкообразный сорбент, в качестве которого используют высушенный в определенном режиме ОБУ после экстракции аммиаком из него гуматов аммония или смесь ОБУ и АСМС в соотношении 1:0,84-1,12.

АСМС - мелкодисперсные сферические частицы, оболочка которых состоит из оксидов кремния, железа, заполненных инертным газом, главным образом азотом. Толщина оболочек 2-30 мкм, диаметр 50-130 мкм. Химический состав АСМС, мас. %:  $SiO_2$ -60;  $Al_2O_3$ -21,75;  $Fe_2O_3$ -9,0;  $CaO$ -2,70;  $Na_2O$ -2,15;  $MgO$ -1,6;  $SO_3$ -1,50; п.п.п.-1,30. Насыпная плотность - 390 кг/м<sup>3</sup>; истинная плотность (оболочек) - 2,27 кг/м<sup>3</sup>; коэффициент теплопроводности - 0,100-0,105 Вт/мК; удельное сопротивление - 1012-1013 Омм; диэлектрическая проницаемость - 2,2-2,26.

Отходы – ОБУ образуются при нетопливной переработке бурых углей с целью получения из них гуматов аммония – ростостимулирующих органоминеральных препаратов. По разработанной в НИО ДонНУ технологии получают ОБУ дисперсностью 0-20 мкм (100%), который содержит мас. %: Wa - 30,0-58,0; Ac – 20,0-35,0; ОМУ – 50,0-7,00.

Исходный ОБУ сушат на воздухе (влажность воздушного-сухого ОБУ составляет 5,0-7,0 %), сушку продолжают в специальном режиме при температуре 160°C. При высушивании в этом режиме ОБУ получают в виде пористых частиц с высокой удельной поверхностью. Полученный пористый сорбент, дисперсностью 0-20 мкм обладает высокой степенью гидрофобности и может быть непосредственно использован в качестве сорбента.

Методика систики проста: на водную поверхность, покрытую нефтяной пленкой толщиной 0.45 мм, распыляют ОБУ. Распыленный порошок за 5-10 секунд впитывает нефть, практически не впитывая влаги, и в виде окомкованной массы – агломератов, общая площадь поверхности которых составляет примерно 15-20% от исходной поверхности, погружается в воду, оседает на дно.



На поверхности воды практически нет нефтяной пленки. Сорбированная таким способом нефть удерживается в виде агломерата на дне сосуда. Очищенную от нефтяной пленки воду декантируют. Остаточная концентрации нефтепродуктов составляет 12 мг/л [8]. Установленная норма ПДК нефтепродуктов 0,1мг/л – IV класс опасности [9]. Удельная сорбция сорбента данного типа (ОБУ) составляет 1,10 кг нефти/1 кг сорбента.

В результате сорбционной очистки поверхности пресных вод порошкообразным сорбентом ОБУ получается очищенная от нефти водная поверхность. Связанная сорбентом нефть стабильно удерживается на дне сосуда и обратного явления десорбции нефти на поверхности не наблюдалось. Расход ОБУ на сорбцию нефтяного пятна сокращается в 2,2 раза по сравнению с известным [7].

При применении модифицированного сорбента – смеси ОБУ и АСМС получают агломераты, не тонущие в воде, которые легко собираются с поверхности воды. Удельный расход сорбента при использовании смеси ОБУ:АСМС в пределах 1:0,84-1,12 обеспечивает удельную сорбционную емкость 0,98-1,30 кг нефти/кг сорбента, что на 2,68-3,92 % выше, чем у известного [6].

Оптимальное соотношение ОБУ:АСМС в пределах 1:0,84-1,12 обеспечивает удельную сорбционную способность нефти равную 0,98-1,30 кг/кг ОБУ. При этом происходит агломерация нефти, сокращение площади нефтяного пятна на 90,0-95,0%. Агломерат собирают с поверхности акватории, что обеспечивает последующую утилизацию нефти.

Сорбенты позволяют собирать разлитую нефть с поверхности морских, пресных вод в сжатые сроки (10-30сек) с высокой эффективностью, что подтверждают данные анализа на содержание нефтепродуктов.

Компоненты разработанных композиций порошковых сорбентов являются отходами производств, что соответственно упрощает технологию на стадии получения сорбента. Отработанный сорбент после отделения из него нефти можно использовать как котельное топливо, таким образом, устраняется необходимость его регенерации.

Все это в целом обеспечивает позитивную технико-экологическую и экономическую эффективность разработанных порошкообразных сорбентов.

Украинская НПП «Эконад» выпускает абсорбент Эконадин для сбора нефти и нефтепродуктов. Абсорбент Эконадин обладает деструктивной функцией к углеводородам нефти, предназначен для сбора и ликвидации

разливов нефти и нефтепродуктов, дизельного топлива, технических масел, гидравлических жидкостей, органических и неорганических кислот, формальдегида синтетических растворителей.

Продукт украинского НПП «Эконад» применяется для:

- для быстрой ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов, газового конденсата на поверхности воды (в акваториях портов и судоремонтных заводов, открытом море, на реках;
- для очистки береговой полосы;
- для использования на объектах нефтедобычи и нефтепереработки;
- для очистки нефтезагрязненных земель.

Биосорбент (абсорбент и биодеструктор) «Эконадин», созданный на основе бактерий-деструкторов многоцелевого назначения – способствует очищению окружающей среды от экологически вредных загрязнений (нефтепродуктов, ПАВ, пестицидов и др.), оказывает биологически позитивное влияние на растения (бактерии – стимуляторы роста растений) и, кроме того, улучшает санитарно-гигиенические показатели воды и почвы за счет появления антагонистического действия на патогенные фито- патогенные микроорганизмы.

Авторы [7-9] изобретения предложили способ получения гибридного органо-неорганического сорбента для нефти и нефтепродуктов, включающий обработку водной суспензии бентонитовой глины при 40-60°C и при перемешивании реакционной смеси, содержащей полимеризуемое соединение и персульфат аммония в качестве радикального инициатора полимеризации. В водную суспензию бентонитовой глины предварительно вводят мочевины и полученную суспензию подвергают перемешиванию, в качестве полимеризируемого соединения используют акриловую или метакриловую кислоту, при этом реакционную смесь составляют из расчета: на 10 г глины берут 0,1 г мочевины и 5 мл акриловой или метакриловой кислоты.

ООО «МИУ-Сорб» производит сорбент НЕС-130 кг/м<sup>2</sup> (Shelltic W). Shelltic W (Шеллтик W) - это полностью натуральный и нетоксичный сорбент. Shelltic W экологически чистый продукт на органической основе, изготовлен из стружки скорлупы кокосового ореха с применением безреагентной технологии производства. Он в своем естественном состоянии биологически и химически не активен, является абсолютно инертным и неабразивным. Кокосовый сорбент для очистки сточных вод Shelltic W отличается хорошо развитой микропористой структурой и высокой прочностью, что позволяет ему эффективно абсорбировать

и инкапсулировать –заключать в так называемые «капсулы», т.е. изолировать все поглощаемые загрязняющие вещества при контакте. Кокосовый сорбент Shelltic W очень быстро абсорбирует и обладает наибольшей емкостью поглощения в сравнении с другими сорбентами, представленными на рынке. Благодаря термической обработке сорбент Shelltic W обладает гидрофобным свойством, поглощает загрязняющие вещества, а не воду. Абсорбент для очистки промышленных сточных вод Shelltic W обладает естественной способностью к полной биодеградации поглощенных углеводов, не содержит минеральных частиц или каких-либо других химических веществ, токсинов, пестицидов и абсолютно безопасен, как для экологии окружающей среды, так и для людей и животных.

Абсорбент Shelltic W является основой для современной и экологически чистой технологии удаления вредных загрязняющих веществ из воды, уникален по своим свойствам и спектру удаляемых примесей. Сорбент для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод Shelltic W применяется в различных по типу и размеру фильтрах, работающих как в напорном, так и в ненапорном режимах. Оптимальный размер частиц сорбента Shelltic W позволяет создать эффективные условия фильтрования при соблюдении технологических режимов. Кокосовый сорбент для очистки сточных вод Shelltic W эффективно работает в широком диапазоне температуры, pH, расхода и качества очищаемой воды, в процессе эксплуатации сорбент не расходуется, так как является очень прочным материалом.

ООО «НПО БАЛТЭК» предлагает создать композит «адсорбент-микроорганизм», что позволит усилить функции и адсорбента и микроорганизмов.

Любые сорбенты при всех их многочисленных достоинствах не в состоянии решить проблему утилизации адсорбируемых ими опасных органических веществ. Для удаления «поглощенного» адсорбентом вещества необходимо изъять из среды «нагруженный» абсорбент, что далеко не всегда возможно. Например, нельзя удалить мелкодисперсный, порошкообразный адсорбент размеры частиц, которого соизмеримы с фракциями песка и ила, из почвы. Невозможно удалить «нагруженный» не плавучий адсорбент из водных и, в первую очередь, морских экосистем.

Решать проблему утилизации опасных органических веществ могут только микроорганизмы. Следовательно, для повышения комплексной эффективности, для достижения целей ликвидации поллютантов в

окружающей среде, а не только их концентрирования на адсорбенте необходимо объединить концентрирующие функции сорбента с утилизирующими способностями микроорганизмов. Для этого следует «зарядить» сорбент соответствующими микроорганизмами. Здесь важно отметить следующий факт. Если многие адсорбенты полифункциональны в смысле широты сорбируемых ими веществ, то микроорганизмы, как и все другие живые объекты, обладают специфичностью функций, условий существования и условий проявления своей максимальной активности в отношении осуществляемых процессов. Микроорганизмы функционируют в соответствии с законами микробной экологии и популяционной биологии. Один из таких законов гласит, что микробиологический процесс только тогда значим (результативен), когда микроорганизмов его осуществляющих достаточно много и они достаточно активны. То есть для достижения результата, помимо специфичности микроорганизма в отношении утилизируемого вещества (веществ) требуется выполнить еще несколько условий. Необходимо обеспечить численность микроорганизмов и условия для проявления ими приемлемой активности. Последние два условия будет легче достичь, если специфичные функции микроорганизма в отношении утилизируемого вещества совместить с достоинствами сорбента. Следовательно, необходимо создать композит – «адсорбент-микроорганизм», что позволит усилить функции и адсорбента и микроорганизмов.

Предприятие ООО «ТМСпецмаш» производит в промышленном масштабе экологически чистый сорбент для сбора и очистки от нефти и нефтепродуктов.

Сорбент «Термографенит-Э» получают по модифицированной технологии производства терморасширенного графита, которая включает электрохимическую (анодное окисление) и термическую обработку кристаллического природного графита. Сорбент представляет собой порошкообразное вещество с вермикулярной («червеобразной») пористой структурой, удельная поверхность которого может составлять 30-75 м<sup>2</sup>/г. Сорбент обладает рекордно высокой сорбционной емкостью (до 810 кг нефтепродукта на 1 кг сорбента), экологически чистый и имеет гигиенический сертификат (Висновок державної санітарно-епідеміологічно експертизи № 05.03.02-07/24316 від 17 травня 2007 р.), разрешающий применение в системах очистки питьевой воды. Сорбент имеет наибольшее из известных время удержания на «плаву». В лабораторных условиях контрольный

образец сорбента удерживает нефть без растворения более семи лет. Связанные сорбентом нефтепродукты легко собираются с водной поверхности стандартным морским или речным судном – нефтемусоросборщиком, (например, нефтемусоро-сборщиком украинского производства, проект 2550/5-3), а также могут применяться сеть, трал и т.д. Сорбент позволяет возвращать до 90% связанного нефтепродукта, а после термообработки пригоден для повторного использования с не меньшими характеристиками сорбции. Обработанный сорбент легко утилизируется: может использоваться как графитонаполненная смазка, добавка в асфальт, и в наихудшем варианте – как экологически чистое топливо для тепловых электростанций или котелен.

В Российском химико-технологическом университете им.Д.И.Менделеева разработан сорбент на основе гидроксилapatита для очистки нефти и нефтепродуктов от тяжелых металлов.

Гидроксилapatит (ГА) – минерал класса фосфатов общей формулы  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ . Он составляет до 77% костной и зубной ткани человека и в организме выполняет роль регулятора содержания кальция и фосфора. ГА в основном применяется в медицине (для лечения зубов, пластики дефектов костей и пр.), для приготовления зубной пасты, косметических средств, литевой керамики и др. ГА используют как сорбент для удаления ионов фтора, хлора и тяжелых металлов из промышленных жидкостей и стоков.

Проблема извлечения металлов (V, Ni и др.) из тяжелого нефтяного сырья (тяжелые нефти, остатки атмосферной и вакуумной переработки) относится к разряду актуальных. Высокое содержание редких металлов в нефтяном сырье отрицательно влияет на каталитические процессы нефтепереработки и экологию. При этом переработка этого сырья – дополнительный источник для получения ценных редких металлов.

Разработан термический способ синтеза ГА (с размером частиц 500-1000 нм), использующий дополнительные реагенты, не образующий жидких и твердых отходов. ГА образует гранулы, которые соответствуют наиболее распространенной форме использования сорбентов в нефтепереработке. Более высокую эффективность применения показал порошкообразный высокодисперсный материал. Малые размеры частиц способствуют хорошему контакту частиц сорбента с надмолекулярными структурами тяжелых и высоковязких нефтей при деметаллизации тяжелого нефтяного сырья.

На лабораторной установке из модельных растворов ГА извлекал более 95% содержащихся в растворе ванадия и никеля. В опытах на

мазуте достигнута степень удаления металлов около 87%.

Использование предлагаемого сорбента существенно снижает затраты на переработку нефти. Этот сорбент значительно дешевле зарубежных аналогов, например синтетических цеолитов.

## **Сорбенты**

Сорбенты (от лат. – поглощение) твердые тела или жидкости, избирательно поглощающие (сорбирующие) из окружающей среды газы, пары или растворенные вещества. В зависимости от характера сорбции различают абсорбенты- тела, образующие с поглощенным веществом твердый или жидкий раствор, адсорбенты – тела, поглощающие (сгущающие) вещество на своей (обычно сильно развитой) поверхности, и химические поглотители, которые связывают поглощаемое вещество, вступая с ним в химическое взаимодействие. Отдельную группу составляют ионообменные сорбенты (иониты), поглощающие из растворов ионы одного типа с выделением в раствор эквивалентного количества ионов другого типа. Широко используют активированный уголь, силикагель, оксид алюминия, диоксид кремния, различные ионообменные смолы, дибутилфталат и др.

Твердые сорбенты подразделяются на гранулированные и волокнистые, обладают более высокой кинетикой сорбции за счет более высокой удельной поверхности и большей доступности функциональных групп. Кроме того, волокнистые сорбенты обладают большими показателями по регенеративной способности, возможностью повторного применения, что особенно актуально для промышленной сферы устранения последствий от аварийного разлива нефти, нефтепродуктов, иных агрессивных веществ. Следует учесть, что волокнистые сорбенты являются горючими, то есть пожаро-взрывоопасными.

На рынке присутствует достаточное количество сорбентов для сбора нефтепродуктов, мазута, дизтоплива, масла или жира, но не каждый из них может обеспечить требуемую безопасность, удобство применения и качество. Так, например сорбент мазута дизтоплива, масла не должен гореть сам по себе, понижая тем самым температуру воспламенения, поэтому применение сорбента на основе мха, опилок, синтепона, пенопласта, резины создает пожароопасную ситуацию. Некоторые токсичные жидкости начинают разъедать структуру сорбента, что так же не допустимо. Немаловажным свойством сорбента является его дальнейшая утилизация. Как правило, утилизация производится через

захоронение, сжигание или размещение на специальных полигонах. Сжигание возможно только сорбентов, которые, впитав в себя нефтепродукты, остались рассыпчатыми и не образовали сгустков. Такими свойствами сорбенты на основе полимерных, синтетических, угольных волокон, полипропилена, пенопласта не обладают. При нагревании они плавятся, забивают систему подачи сжигающей установки, образуют сгустки, что делает невозможным их утилизацию.

Сорбенты применяются для устранения последствий нефтеразливов. Применение технологии щадящего устранения последствий аварий с помощью волокнистых сорбентов, позволяют снизить отрицательные последствия для окружающей среды.

Различают разливы нефти и нефтепродуктов двух типов:

- технологические, которые могут происходить в акватории нефтяных терминалов, на рейдах, железнодорожных станциях, автозаправках и т. д., при загрузке и выгрузке танкеров, железнодорожных, автоцистерн и других транспортных средств, в районах нефтедобычи и переработки;
- катастрофы, связанные с аварийными ситуациями или крушением судов в открытом море.

Первый тип аварийных разливов нефти и нефтепродуктов хотя и характеризуется сравнительно малыми объемами разлитой нефти, представляет собой большую угрозу окружающей среде в связи с близостью к береговой полосе, земельным угодьям, жилищным массивам и т. д.

Второй тип - кроме значительных потерь нефтепродуктов, т.е. экономических потерь, приводит к отравлению больших площадей морских акваторий и катастрофическому загрязнению береговой полосы при достижении нефтяным пятном берега.

Ликвидация разливов нефтепродуктов, как первого, так и второго типов, по сути, должна включать решение следующих задач:

- оперативную локализацию нефтяного пятна;
- быстрое связывание нефтепродукта, обеспечивающее его безвредность для окружающей среды;
- сбор связанного нефтепродукта;
- возврат нефтепродуктов.

Нефть имеет очень сложный физико-химический состав, в нефти содержится 200-300 различных соединений. На 50-98% нефть состоит из углеводородов. Выделяют следующие типы углеводородов:

- алканы (парафины), которые содержатся в залежах нефти в виде

газов, жидкостей или твёрдых веществ. Алканы сравнительно мало ядовиты и поддаются биологическому разложению;

- циклоалканы (нафтены) - эти соединения имеют 5 атомов углерода, расположенных в виде колец, устойчивые, плохо поддаются биологическому разложению. Нафтены составляют 30-60% нефти;

- ароматические соединения составляют 20-40% нефти. Среди них имеются летучие соединения (бензол, толуол, ксилол), бициклические соединения (нафталин), трициклические (антрацен, фенантрен) и полициклические (пирен).

Масштабы распространения и эволюции поведения нефтяного загрязнения в водном объекте зависят от состава нефти, скорости течения воды, силы ветра, температуры, солнечной радиации и т.д. Попавшая в водную среду нефть может расплываться, испаряться, растворяться, эмульгировать, оседать на дно или налипать на береговую поверхность, загрязняя почву и растительность [18]. Достаточно отметить, что попадание в водоем 1л нефти лишает кислорода 40 тонн воды, тонна нефти загрязняет 12 км<sup>2</sup> водной поверхности. Если в воде содержится нефти выше 0,1 мг/л, то мясо рыб приобретает вкус нефтепродуктов. При концентрации нефтешлама свыше 2 г на 1 кг почвы происходит задержка в развитии растений.

Нефть, находящаяся на поверхности моря, переносится течением и ветром. Скорость перемещения нефти составляет приблизительно 60 % скорости течения и 2-4 % скорости ветра. Наиболее интенсивно процесс испарения происходит в течении нескольких часов. К концу первых суток испаряется 10% нефти. В процессе испарения, который продолжается несколько месяцев, а возможно и несколько лет, вязкость нефти увеличивается настолько, что образуются смолообразные комки. Интенсивность испарения нефти с поверхности воды зависит от ряда факторов. При низкой температуре испарение идет медленно. Волнение на море усиливает испарение, но и в то же время способствует более быстрому образованию эмульсии «вода в нефти».

Растворение углеводов нефти зависит от числа атомов углерода. В 1 литре дистиллированной воды растворяется примерно 10 мг соединений с 6 атомами углерода, 1 мг соединений с 8 атомами углерода и 0,01 мг соединений с 12 атомами углерода. Растворимость в морской воде несколько ниже. При этом, когда нефть разлагается, окисляясь под воздействием ультрафиолетового излучения, образуются водорастворимые жирные кислоты и спирты, которые легче поддаются



разложению микроорганизмами, чем исходные углеводороды.

Нефть и нефтепродукты оказывают механическое воздействие на живые организмы моря - препятствуют доступу кислорода из атмосферы и, обволакивая жабры рыб, нарушают нормальное дыхание. Часто загрязнение морских пространств оказывается губительным для птиц - при контакте оперения морских птиц с поверхностью воды, затянутой пленкой нефтепродуктов, оно утрачивает свои теплоизоляционные и водозащитные свойства. В большинстве случаев птицы погибают от нарушения терморегуляции, так как их тело уже не изолировано от водной среды той воздушной подушкой, которую создает оперение. Помимо этого перья слипаются, в результате чего птица не может взлететь.

Жизнь в океане концентрируется у поверхности, преимущественно вдоль берегов, загрязнение океанских вод происходит в тех слоях, где сосредоточена вся жизнь. Гибель фитопланктона ведет к гибели других организмов пищевой цепи, а также к сокращению кислорода на планете. Биологические ресурсы являются наиболее уязвимыми к нефтяному загрязнению морских акваторий.

Оценка современного экологического состояния планеты в целом указывает на необходимость безотлагательного решения проблемы охраны окружающей среды.

### **1. Сорбенты на основе природных полимеров**

Сорбенты на основе природных полимеров, которые могут применяться для очистки водных растворов от загрязнений разработаны авторами [14-18].

Цель изобретения - упрощение способа получения сорбента, повышение экологической безопасности процесса. Указанная цель достигается тем, что природный полимер в виде скорлупы орехов, например грецких орехов, ореха фундук измельчают до частиц размером до 10 мм, обрабатывают смесью кислот уксусной и азотной при нагревании на кипящей водяной бане в течение 1,5-2,0 часов, промывают и сушат ступенчато: при температурах 60-65°C, а затем 100-105°C, 125-130°C до постоянной массы, измельчают, отбирают частицы размером не более 3 мм. Оптимальное соотношение 80% водного раствора уксусной кислоты 55-65%, водного раствора азотной кислоты 9,5-10:1. Продолжительность сушки при 60-65 и 100-105°C 1-2 часа, при 125-130°C - до постоянной массы. Получают готовый продукт - сорбент (выход 68-70%) с насыпной массой 0,6-0,8 г/см<sup>3</sup>, сорбционной емкостью

по металлам, например по меди и кадмию 2,0-3,5 мг/г, по органическому красителю 0.65-0.75мг/г. Изменение соотношения растворов и сырья и условий обработки ухудшают эффективность сорбции. Содержание в сорбенте клетчатки не менее 35%, азота по Кьельдалю не менее 0,3 %.

В коническую колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup> загружают 20 г измельченной до частиц размером 10 мм скорлупы грецких орехов и 50 мл смеси уксусной и азотной кислот при соотношении 10:1 и выдерживают на кипящей водяной бане 1,7 часа, охлаждают, отделяют твердый остаток, промывают водой и сушат 2 часа при температуре 60-65°C, 1,5 часа при 100-105°C и при 125°C до постоянной массы, измельчают до частиц размером 3 мм. Выход готового продукта – сорбента - 68%, насыпная масса 0,68 г/см<sup>3</sup>, содержание клетчатки 45,0%, азота по Кьельдалю, характеризующего протеиново-углеводный компонент 0,45%.

## **2. Волокнистые сорбенты**

Применение волокнистых сорбентов приводит к уменьшению затрат, снижая прямо и косвенно уровень вреда для окружающей среды. Кроме того, сорбенты применяются и в качестве штатных средств для экологической безопасности на АЗС, для очистки технической воды, применяемой в промышленности [9-13].

В условиях всеобъемлющего ложного представления на рынке о средствах экологической безопасности представляется в открытый доступ для последующего применения метод расчета реальной емкости сорбента, исходя из его физических характеристик. Учитывая данные процесса поглощения углеводородов, можно говорить, что в случае полой структуры сорбентов и двойного действия – адсорбции и адгезии, его показатели насыпной плотности будут достаточно высоки, в свою очередь, если присутствует только адгезия, то плотность будет низкой. В этих условиях можно сделать расчет объективной емкости сорбента по его насыпной плотности, гидрофильности (смачиваемости), что повлияет на правильное решение в выборе сорбента. Делается это по формуле:

$$X = ((0,1 \times Y) + (Y \div 16)) \div Z$$

где: X - емкость сорбента;

Y - насыпная плотность(уплотненная);

Z - процент гидрофильности.

Вероятность погрешности +/-5%.

Исходные данные в примере расчета емкости сорбента: насыпная плотность в уплотненном состоянии -  $125 \text{ кг/м}^3$ , процент гидрофильности-отсутствует (так, как 100% отсутствия гидрофильности нет, то за расчетные показатели принимаем 1). В итоге получаем показатели емкости 20,31 кг, на 1 кг сорбента.

К сожалению, данные по гидрофильности сорбента недоступны, но их можно определить по сырьевому составу. Плотность же рассчитывается в уплотненном состоянии, при давлении 50 кг, что характеризует плотность укладки после 24 часов эксплуатации в водной среде. Если плотность сорбента представлена в неуплотненном состоянии, то можно ее привести в соответствии с требованием по уплотненности умножив показатель плотности укладки на коэффициент 0,4, затем отнять от представленной производителем плотности, данные полученные от умножения плотности на коэффициент.

Плотность сорбента в неуплотненном состоянии равна 300. Для получения данных по плотности в уплотненном состоянии умножим 300 на коэффициент 0,4 и получим 120. Затем от 300 отнимаем 120 и получаем средние показатели по плотности укладки в уплотненном состоянии 180 с погрешностью  $\pm 2\%$ .

В г. Ижевске (РФ) НПО «Спецоборудование» выпускают сорбент «Ньюсорб». Сорбент «Ньюсорб» (полный аналог сорбента «Нефлесорб») отвечает принципам экотехнологий очистки загрязненной природной среды и применяется для сорбции нефти и нефтепродуктов, технических жидкостей, а так же всех веществ, содержащих углеводороды, находящихся в жидкой фазе, в диапазоне температур от  $-50^\circ\text{C}$  до  $+60^\circ\text{C}$ . Сорбенты «Нефлесорб» и «Ньюсорб» изготовлены на основе природных материалов, являются экологически чистыми (применимы для очистки промышленных стоков и водоподготовки).

Сорбент для нефти и нефтепродуктов «Ньюсорб» обладает оптимальным соотношением сорбционной емкости к массе объема. Для сбора 1 тонны нефти необходимо 90-100 кг сорбента или 1,3-1,6 куб. метра. Сорбент поставляется в герметичных упаковках – пропиленовый пакет с п/э вкладышем, вес 11-14 кг,  $V=0.08 \text{ м}^3$ .

Преимущества сорбента «Ньюсорб» заключаются в следующем:

- конкурентноспособная цена и соответственно приемлемая себестоимость сбора одной тонны разлитой нефти;
- сорбент «Ньюсорб» гидрофобизирован, плавучесть гарантирована в течении 72 часов, при насыщении нефтью в водном пространстве практически не тонет. Сорбент обладает высокой степенью очистки

- водной поверхности (98-99%) от нефти (нефтепродуктов) и слабой выщелачивающей способностью абсорбированных продуктов;
- обладает наибольшей емкостью поглощения нефтепродуктов среди сорбентов на органической основе а, следовательно, имеет меньший расход;
  - способность эффективной сорбции при любых погодных условиях, в том числе при низких отрицательных температурах;
  - высокая степень улавливания и удержания горючих паров и устранения запахов;
  - сорбент, поглощая нефть и нефтепродукты, не увеличивается в объеме и не теряет механической прочности, не усложняя последующий сбор и утилизацию;
  - экологичен и безопасен для окружающей среды, животных и людей;
  - эффективен для сорбции более 100 наименований веществ;
  - способность 100% биоразложения (биологическое разложение происходит за 100-200 суток);
  - не требует дополнительной подготовки персонала и совместим со всеми основными видами специального оборудования для нанесения и сбора отработанных порошкообразных сорбентов, применяемых при ликвидации нефтяных разливов;
  - при сохранении герметичности упаковки срок хранения сорбента практически не ограничен;
  - отсутствие десорбции поглощенного вещества;
  - небольшое время поглощения среди абсорбентов на органической основе.

### ***3. Сорбент на основе углеродсодержащего материала***

Сорбент для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов на основе углеродсодержащего материала разработан сотрудниками Северного Государственного научно-исследовательского и проектно-конструкторского геологического центра (РФ).

Сорбент для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов представляет собой гидролизный лигнин, обработанный аммиачной водой с последующей отмывкой водой, затем подвергнутый аэрозольной обработке паром с последующей сушкой при 110-125°C до влажности 7-12 %. Гидролизный лигнин имеет элементарный состав, мас. %: углерод-63,5-65; водород – 5,4-5,9; кислород- 29,1-30,1.

Сорбент получают следующим образом: к 100 кг гидролизного лигнина добавляют 12,5 л аммиачной воды. Соотношение гидролизного лигнина и аммиачной воды 1:(0,3-0,5). Затем смесь отфильтровывают, осадок промывают двукратным количеством воды и отфильтровывают. После чего полученный осадок подвергают аэрозольной обработке паром с давлением 3 кг/см<sup>2</sup> и t=134°C для удаления из сорбента фурфурола, присутствующего в гидролизном лигнине при гидролизе древесины и аммиака. Затем производят сушку при t=110-1250 С до влажности 7-12 %. Полученный сорбент имеет насыпную плотность 0,2946 г/см<sup>3</sup> и сорбционную емкость 5 мас.ч. нефти на 1 мас.ч. сорбента. Обработка гидролизного лигнина аммиачной водой необходима для нейтрализации сорбента и, в связи с этим, повышения сорбционной способности на 30,2%. Отмывка водой осадка смеси гидролизного лигнина и аммиачной воды требуется для удаления избыточного количества аммиачной воды и остатков серной кислоты, используемой при гидролизе древесины. Аэрозольную обработку паром производят для удаления из пор сорбента фурфурола и аммиака и повышения сорбционной способности.

В работе [6] в качестве сорбента для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов на основе углеродсодержащего сорбента используют хлопковые отходы ватного производства. Этот сорбент не очень эффективен.

Новые высокоэффективные искусственно гидрофобизированные сорбенты для очистки сточных вод от нефтепродуктов разработаны сотрудниками Российского Института Химии.

Сорбенты широко применяются для очистки морских и сточных вод от нефти и нефтепродуктов. Эффективные адсорбенты органических соединений из водных растворов следует искать среди гидрофобных материалов, адсорбция на которых обусловлена преимущественно дисперсионными силами. Энергия дисперсионного взаимодействия тем больше, чем более многоэлектронными системами являются адсорбированные молекулы. Поэтому дисперсионное взаимодействие органических молекул с углеродными структурами поверхности гидрофобных адсорбентов гораздо сильнее, чем взаимодействие углеродных сорбентов с молекулами воды. Следовательно, на границе раздела адсорбент – водный раствор накапливаются преимущественно органические молекулы, которые являются гораздо более сложными многоэлектронными системами, чем молекулы воды.

Гидрофобность, то есть несмачиваемость водой, в естественных

условиях встречается сравнительно редко. В связи с этим искусственное придание водоотталкивающих свойств путем создания на поверхности минералов тонких слоев гидрофобизаторов органической или кремний-органической природы весьма перспективно.

Гидрофобизатор должен обладать хорошей адгезией к материалу, равномерно распределяться и полностью покрывать его, не вымываться при эксплуатации и не растворяться в нефтепродукте.

Материалы, выбираемые для искусственной гидрофобизации, должны иметь достаточно высокую пористость, обладать механической

Таблица 1. Сравнительная характеристика сорбентов

Характеристика	Сорбент				
	гидрофобизированный	полимерный	алюмо-силикатный	торфяной	растительного происхождения
Основа сорбента	алюмосиликат	полимерные гранулы	слоистый алюмосиликат	торф	лузга гречки, риса
Внешний вид	Гранулы 2-35 мм	Гранулы 3-10 мм	гранулы 8,0-0,35 мм	крошка	частицы до 8 мм
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,07-0,75	0,05-0,65	0,08-0,12	0,06-0,3	0,15
Нефтеемкость	До 70% от веса материала	60-80% от веса материала	0,345-0,59 г/см <sup>3</sup>	0,40-2,4 г/см <sup>3</sup>	0,675 г/см <sup>3</sup>
Водопоглощение, г/г	Отсутствует	Нет данных	0,17-0,23	1,64-5,21	Нет данных
Рабочий диапазон, pH	5,5-8,5 или требуется нейтрализация	6-7,5	Нет данных	Нет данных	Нет данных
Токсичность	нетоксичен	нетоксичен	нетоксичен	нетоксичен	нетоксичен
Способ утилизации	практически неограниченная регенерация	ограниченная регенерация	захоронение, сжигание	сжигание захоронение	сжигание
Упаковка	россыпь, мешок	-	мешок	мешок	мешок, 15 кг

прочностью, достаточной для многократных пересыпаний, иметь крупность, обеспечивающую протекание воды через слой материала в фильтрах и. что особенно важно в условиях рыночной экономики, быть доступными и дешевыми.

Сравнительная характеристика сорбентов приведена в таблице 1.

#### **4. Полимерные сорбенты**

Синтезированы новые полимерные сорбенты биомедицинского назначения на основе пористых микрогетерогенных сополимеров дивинилбензола, метилакрилата и каучуков линейного строения: полибутадиен, полиизопрен, полиизобутилен, полибутадиен-стирол, полибутадиен-акрилонитрил. Определены оптимальные условия синтеза сорбентов в виде гранул правильной сферической формы размером от 0,3 до 1,0 мм. Предполагается, что полученные сорбенты имеют в основном мезопористую структуру, поскольку при весьма низкой кажущейся плотности 0,46- 0,58 г/см<sup>3</sup> внутренняя удельная поверхность сорбентов не превышает 400 м<sup>2</sup>/г. Синтезированные сорбенты являются гидрофобными материалами, однако способны удерживать значительное количество воды (до 120 мл/г), остающейся в порах сорбента при промывке водой образцов, набухших в этаноле. Объем сферических образцов таких наполненных водой гидрофобных полимеров превышает на 1,5-7,5% объем сухих гранул. Наряду с неионогенными гидрофобными сорбентами, методом щелочного гидролиза получены сорбенты с боковыми карбоксильными группами. Объем набухших в воде гранул таких полимеров превышает на 12% объем сухих гранул [14-21].

При изучении сорбционных свойств полученных сополимеров, установлено, что несмотря на значительное уменьшение количества микропор (удельная поверхность снижается от 700 до 400-200 м<sup>2</sup>/г) при введении каучуков в реакцию среду, такие микрогетерогенные сополимеры способны эффективно поглощать низкомолекулярные органические соединения различных классов. В частности, пары бензола до 1,55мл/г, диоксана-1,3мл/г, метанола-1,5мл/г, ацетонитрила-1.5 мл/г. Установлено, что при введении определенного типа каучука, существенно увеличивается прочность на сжатие набухших в воде гранул сорбентов. Так, при использовании бутадиен-нитрильного каучука набухшие гранулы выдерживают нагрузку до 0.3 кг (для сорбента без каучука - 0,1 кг/гранулу), тогда как для промышленного поливинилбензолного сорбента ХАД -4 этот показатель не превышает

0,25 кг/гранулу.

Полученные сорбенты могут применяться в технологических процессах для удаления токсичных органических растворителей, в частности, используемых в фармацевтической промышленности.

Использование водного раствора органических полимеров более низкой концентрации позволит в 2 раза снизить при модификации расход дорогостоящих полимеров, а также общее количество полимеров, смываемых при промывке и эксплуатации сорбента. [19-22].

Важным свойством модифицированного сорбента является его способность к регенерации анионо- и катионообменных свойств после отработки сорбента. Экспериментально установлено, что после 7 циклов «сорбция-регенерация» ни ионообменные, ни антибактериальные свойства сорбента не претерпевают изменений. Катионообменная емкость клиноптилолита (КЛП) в ходе модификации практически не изменяется по абсолютной величине, хотя сам процесс катионного обмена после модификации замедляется. Электронно-микроскопическое исследование модифицированного сорбента свидетельствует о том, что пленка органического полимера равномерно покрывает поверхность минерального сорбента. Это обстоятельство обеспечивает существенное упрочение зерен КЛП в процессе модификации.

Полученный сорбент проявляет высокую селективность к тяжелым металлам, ионам стронция и цезия, а также к металлам, находящимся в анионной форме, например арсенатам, хроматам, фосфатам и др.

Модифицированный сорбент хорошо поглощает из воды (на уровне активированного угля) некоторые органические примеси: нефтепродукты, ПАВ, пестициды и может быть использован для эффективной комплексной очистки от нормируемых загрязнений в водоочистных сооружениях, плавательных бассейнах, индивидуальных фильтрах, а также в качестве геохимических барьеров.

Технический результат, достигаемый изобретением, заключается в упрощении технологии процесса, удешевлении его и повышении качества конечного продукта.

Для достижения технического результата в способе получения многоцелевого органоминерального сорбента на основе клиноптилолита и органического полимера, включающем модифицирование клиноптилолита водным раствором органического полимера с эпихлоргидрином (ЭХГ), клиноптилолит пропитывают 10-16 %-ным водным раствором смеси органического полимера и



эпихлоргидрина при их мольном соотношении (1-10):1, затем удаляют избыток пропиточного раствора фильтрованием до получения влажного сорбента после чего полученный сорбент промывают раствором щелочи концентрации 10-15%, а потом водой с последующей сушкой горячим воздухом. В качестве органического полимера используют полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), или полиэтиленимин, или их сополимеры состава 4:1 и 1:4. Сущность изобретения поясняется следующим образом.

Модифицирование КЛП проводят в одну стадию путем пропитки минимальным объемом (1/3 от объема КЛП) 10-16%-ного раствора смеси ПГМГ с ЭХГ при их мольном соотношении (1-10):1.

Использование водного раствора смеси ПГМГ с ЭХГ обеспечивает равномерность смешения этих двух реагирующих между собой компонентов, тем самым достигается оптимальная степень подшивки водорастворимого ПГМГ в нерастворимую анионообменную смолу, равномерно покрывающую зерна КЛП.

Промывка модифицированного сорбента щелочью завершает процесс подшивки и обеспечивает очень низкую степень смывания ПГМГ с полученного сорбента [23-24].

Использование полиэтиленимина (ПЭИ) в сочетании с ЭХГ в качестве модификатора КЛП имеет следующие преимущества: благодаря более высокой концентрации катионных (аминных) группировок достигается более высокая емкость сорбента.

В работе [25] основное внимание сконцентрировано на исследовании процесса сорбции нефти и нефтепродуктов с помощью полимерных сорбентов на основе пенополимера вторичного ударопрочного полистирола (ПУПС).

В таблице 2 представлены результаты исследования влияния времени экспозиции и объемной массы сорбентов на основе ПУПС на их сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам на водной поверхности. Сопоставляя данные таблицы можно установить, что с уменьшением объемной массы сорбента от 535 до 80 кг/м<sup>3</sup> нефтепоглощаемость последнего при времени экспозиции равной 96 часов увеличивается на 10.2 кг/кг.

Характерно, что при низких значениях объемной массы сорбента (в пределах 80-190 кг/м<sup>3</sup>) большая часть нефти сорбировалась в первые 2-3 часа. Все это объясняется тем, что объемная масса обратно пропорциональна диаметру ячеек и изменяется по известной закономерности, приведенной в работе [26].

Было установлено, что с уменьшением объемной массы сорбента в ряду 535, 310, 190, 80 кг/м<sup>3</sup> диаметр ячеек увеличивается соответственно в следующей последовательности 0,04, 0,09, 0,45, 1,0 мм. Исходя из этого, полагали, что нефть с большей скоростью будет диффундировать в

Таблица 2 Влияние времени экспозиции и объемной массы ПУПС на его сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам

№	Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	Время экспозиции, час	Сорбционная емкость ПУПС, кг/кг		
			нефть	мазут	дизельное топливо
1	2	3	4	5	6
1	80	3	18	6,3	2,6
2		10	19,5	21,0	4,0
3		24	20,8	26,5	4,1
4		48	21,3	27,3	4,5
5		72	21,5	27,5	4,5
6		96	22,0	28,0	4,5
1	190	3	14,0	3,0	6,0
2		10	15,8	3,5	7,2
3		24	17,1	4,0	8,0
4		48	18,0	4,8	8,8
5		72	19,3	5,0	9,3
6		96	20,0	5,0	10,0
1	310	3	12,5	3,0	9,0
2		10	14,0	3,5	10,0
3		24	14,3	4,0	10,7
4		48	14,8	4,8	11,4
5		72	15,5	5,0	12,0
6		96	16,3	5,0	13,0
1	535	3	6,5	2,0	10,0
2		10	9,0	3,0	11,8
3		24	9,3	3,5	13,0
4		48	10,8	4,0	14,0
5		72	11,0	4,2	14,0
6		96	11,8	4,2	14,8

ячейки большего размера, т.е. в сорбенты с меньшей объемной массой.

## **5. Сорбенты на основе изношенных шин**

Известно, что при ликвидации экологического загрязнения при разливах нефти и нефтепродуктов из танкеров и трубопроводов в водоемах, для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов используются сорбенты. Однако, все известные сорбенты не обеспечивают необходимой степени очистки и для поглощения нефти и нефтепродуктов требуется большое время.

В последнее время проводятся исследования по использованию резиновой крошки в смеси с другими компонентами в качестве сорбента для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов, однако эти известные сорбенты также не обеспечивают необходимой степени и скорости очистки.

Резина, являясь эластомерным материалом с уникальным комплексом свойств, представляет собой особо многотоннажный продукт химической технологии, один из конечных продуктов цепочки переработки нефти и газа, который широко используется в различных отраслях промышленности и в быту. Масштабы производства резиновых изделий чрезвычайно велики и также велики масштабы образующихся резиновых отходов.

Экологическая проблема утилизации изношенных автомобильных шин остро стоит в большинстве развитых стран мира, причем ежегодный объем старых шин, подлежащих утилизации, составляет миллионы тонн. Учитывая, что полимеры биологически не разлагаемы, они наносят большой экологический вред флоре и фауне. Из-за отсутствия специальных площадей изношенные автомобильные шины, выбрасываются на свалки, вдоль дорог, в водные бассейны и т.д., нанося не только экологический вред, но и являясь причиной возникновения ряда болезней (например, астма, болезни кожи и появление опухолей). При возникновении пожара на свалках, где накапливаются изношенные автомобильные шины, имеющиеся в составе шин, полимеры могут нанести урон экологии, а устранение таких пожаров может обойтись в миллионы долларов. Учитывая все это, переработка изношенных автомобильных шин для получения различных материалов и изделий является самой актуальной на сегодняшний день.

Громадное количество ежегодно производимых в мире автомобильных покрышек и их относительная недолговечность обеспечивают более чем достаточные объемы сырья для переработки.

Проблема экономически эффективной переработки изношенных шин и утильных РТИ полностью не решена ни в одной стране, хотя ей уже более полувека.

Резиновые изделия ввиду своего химического строения (трехмерная химическая сетка) долгое время считались в принципе не перерабатываемым и поэтому проблемным материалом. Измельчение отходов резины признается самым простым и рациональным способом переработки, поскольку позволяет максимально сохранить физико-механические и химические свойства материала. В настоящее время изношенные автомобильные покрышки перерабатываются в больших количествах в резиновую крошку или резиновую пыль. Однако, именно конечная стадия использования полученной крошки и является камнем преткновения экономически эффективного решения проблемы данного рециклинга резиновых отходов.

В связи с этим, была исследована возможность использования резиновой крошки, полученной из протекторной части изношенных автомобильных шин, в качестве сорбента для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов

Протекторная часть автомобильных шин изготавливается из протекторной резины на основе смеси бутадиен-стирольного и дивинильного каучуков БСК + СКД (70:30), содержащей 50 мас. ч. технического углерода.

Проведенными исследованиями показали, что крошка протекторной резины отличается от крошки других шинных резин тем, что благодаря высокой жесткости при дроблении не сворачивается в рулон, а имеет структуру эластичной сетки, поэтому обладает большой адсорбционной поверхностью. Кроме того, перечисленные особенности протекторной резины позволили получить на ее основе не слипающуюся резиновую крошку размером 0,06-0,08 мм, без использования дополнительных материалов и успешно ее использовать.

Важная особенность резиновой крошки, как сорбента - это ее аналогичная нефти плавучесть.

Резиновая крошка протекторной резины, благодаря своей сетчатой структуре, набухает в нефти и обеспечивает ее удержание. В результате на обрабатываемой поверхности образуется агломерат, имеющий более низкую, чем вода, плотность и занимающий существенно меньшую площадь по сравнению с пятном сорбируемой нефти. Этот агломерат легко собирается любым механическим способом, например, с помощью изготовленных из металлической сетки ковшей. Полученный агломерат

Таблица 3

Количество сорбента, г	Количество разлитой нефти, г	Количество поглощенной нефти, г	Коэффициент поглощения нефти	Степень очистки поверхности воды, %
0,5	10	2,5	5	25
1,0	10	5,0	5	50
1,5	10	7,5	5	75
2,0	10	10	5	100

Таблица 4

Время поглощения нефти сек.	Степень поглощения нефти, %	
	Известный сорбент	Предлагаемый сорбент
60	145	-
5	-	350
10	-	420
15	-	500
20	-	500

Таблица 5. Технические характеристики сорбента на основе изношенных шин

Наименование показателя	Значение
Массовая емкость поглощения нефтепродуктов, кг/кг Shelltic W	14-20
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	85
Размер частиц, мм	0,06-0,09
Улавливание и удержание паров и запахов, %	98
Термостойкость, °С	200
pH водной вытяжки	5,5-6,5
Абразивность	Отсутствует
Степень очистки промышленных стоков от нефтепродуктов, %	99,1
Степень очистки воды от тяжелых металлов (Pb, Cu, Cr), %	88,3-99,5
Степень очистки воды от углеводородов, %	99,5-99,6
Степень очистки воды от пестицидов, %	99,4-99,9

после максимального отделения нефти может быть использован повторно, а затем для модификации дорожного битума.

Результаты проведенных исследований представлены в табл.3, 4.

Как видно из табл. 3, 4 резиновая крошка, полученная на основе протекторной части изношенных автомобильных шин, обеспечивает высокую сорбционную способность поглощения нефти (1:5) и быструю (за 15 сек.) сорбцию нефтяного пятна, значительно превосходя как по скорости, так и по степени поглощения нефти известные сорбенты.

Основными технико-экономическими показателями, определяющими возможность использования сорбента в больших масштабах, являются следующие:

- высокая поглощающая способность по отношению к нефти и нефтепродуктам;
- высокая скорость поглощения нефти и нефтепродуктов;
- использование в качестве сорбента для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов резиновой крошки, полученной при переработке изношенных автомобильных шин.

Эффективность применения сорбента для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов определяется высокой скоростью поглощения нефти и нефтепродуктов, надежностью извлечения набухшей в нефти и нефтепродуктах резиновой крошки, возможностью локализации нефтяного пятна и обеспечением защиты кромки берега.

Сорбент может также применяться для очистки промышленных сточных вод от нефти и нефтепродуктов (табл.5.)

Сорбент на основе изношенных шин современных высокоэффективных экологически чистый гидрофобный материал способный улавливать на своей поверхности нефть и нефтепродукты, масло, дизельное топливо, бензин, толуол, метанол и т.д. Нефтесорбент на основе резиновой пыли практически не смачивается водой и способен задерживать на своей поверхности нефтепродукты в количестве 10-12 раз превышающий собственный вес.

## **6. Сорбент РП (резиновая пыль)**

После применения в Каспийском море установлено, что сорбент на основе изношенных шин значительно превосходит по эксплуатационным характеристикам остальные сорбенты.

Его применение для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов значительно целесообразнее в связи с тем, что он плавая и собирая в себя нефть и нефтепродукты образует агломерат.

Агломерат способен плавать на поверхности воды и собирать нефть и нефтепродукты.

Нефтесорбент РП значительно превосходит по своим характеристикам сорбенты нефтепродуктов из природного сырья других сорбентов, преимуществом которых является исключительно их низкая цена. Одновременно сорбент РП обладает высокой сорбционной емкостью и скоростью (90-95 кг/мин/кг), степень очистки составляет 99,5-99,8%.

Регенерация сорбента осуществляется отжимом с помощью пресса. Утилизация отработанного сорбента РП (осуществляется) применяется в модификации дорожного нефтяного битума. Нефтеемкость сорбента РП составляет 38-42 г/г в зависимости нефтепродукта, что в 2-4 раза выше, чем у лучших зарубежных аналогов.

### ***7. Применение отработанного сорбента для модификации нефтяного дорожного битумов***

В последнее время при производстве битуминозных асфальтобетонных смесей начали широко применять битумы, модифицированные каучуками или другими полимерами.

В настоящее время накопилось большое количество резиносодержащих отходов (PCO), в основном – изношенных автошин, которые не находят широкого промышленного применения несмотря на то, что в их состав входят такие продукты как каучук, технический углерод, полиамидные волокна, металл и др.

Наибольшее распространение в производстве строительных материалов получили PCO, предварительно переработанные в резиновую крошку (PK).

В процессе переработки автошин по указанной выше технологии образуются следующие продукты:

- крупная PK, фракцией 1...20 мм;
- мелкая PK, фракцией до 1 мм;
- металлокорд;
- кордные отходы – текстильные волокна с неотделенной от них PK.

Резиновая крошка, полученная в результате переработки изношенных автопокрышек, имеет многочисленные и перспективные области дальнейшего практического применения, что, при эффективной организации маркетингового сопровождения производства, безусловно, обеспечит ее быструю и устойчивую реализацию на отечественном и зарубежном рынках, а также эффективное использование в

производства конкурентно-способных изделий.

Крупная РК используется в качестве наполнителя при изготовлении асфальтобетонных смесей. При этом улучшаются эксплуатационные характеристики дорожного покрытия, но возрастает его стоимость. С целью модификации дорожного битума и улучшения свойств битумных вяжущих исследована крошка из резины общего назначения, в том числе шинная.

## **8. Применение сорбента после освобождения его от нефти**

Известно, что на протяжении более сотни лет предпринимались многочисленные усилия чтобы объединить резину с битумами и асфальтами с целью ее утилизации и придания вяжущим материалам резиноподобных свойств.

Разработано множество технологических схем прямого введения резины в асфальтобетонные смеси, использования резиновой крошки как наполнителя в дорожно-строительных материалах. Были построены сотни экспериментальных участков дорог, покрытий мостов и аэродромов, которые вначале показывали чудесные характеристики. Однако, затем происходило медленное разбухание частиц резины, запертых в структуре асфальта. Покрытия при таких внутренних нагрузках разуплотнялись и быстро разрушались. Никак не связанные резиновые частицы выкрашивались из асфальтов и, практически в неизменном виде, разносились ветром, загрязняя окрестности.

Процесс смешения битума с резиновым порошком сопровождается изменением основных свойств битума: происходит увеличение теплостойкости, понижение температуры хрупкости, увеличение деформируемости.

Как видно из таблиц 6 и 7 оптимальное количество добавки в битум составляет 4-5%. В этом случае понижение глубины проникания иглы не превышает для битума марки БНД 60/90 – 19%, а для битума марки БНД 90/130–28%. Растяжимость при этом понижается соответственно от 170,1 до 98 мм и от 260 до 100 мм. Однако, заниженные значения растяжимости можно считать вполне приемлемыми.

В ряде работ [30-41] показано, что высокие значения этого показателя указывают лишь на однородность вяжущего, но могут стать причиной снижения сдвигоустойчивости покрытия. В нормативных документах многих стран, вероятно по этой причине, показатель растяжимости не регламентируется, стандартный метод определения растяжимости



не отражает фактических условий работы битумов в дорожной конструкции.

Продолжительность единичного воздействия динамической нагрузки при проходе автомобиля составляет около 0,1-1,5 мм, а скорость деформирования соответствует значениям примерно 600-1000 см/мин. Относительные температурные деформации в асфальтобетонном покрытии также не превышают 0,001.

Анализ полученных нами данных показал, что наибольшими потенциальными возможностями для улучшения свойств битумных вяжущих, обладает крошка из резин общего назначения, в том числе шинная.

При этом полностью снимается проблема с сырьём, поскольку производство каучуков и полимеров в основном монополизировано, в то время как производство резиновой крошки не имеет этих ограничений. Имеющееся оборудование по производству резиновой крошки легко может быть развернуто при наличии на нее заметного спроса.

Резина, являясь эластомерным материалом с уникальным комплексом свойств, представляет собой особо многотоннажный продукт химической технологии, один из конечных продуктов цепочки переработки нефти и газа, который широко используется в различных отраслях жизни. Масштабы производства резиновых изделий чрезвычайно велики и также велики масштабы образующихся резиновых отходов. Сокращения производства резины в ближайшем будущем не предвидится.

Поэтому отходы резины являются практически неисчерпаемым источником качественного эластомерного сырья для улучшения свойств вяжущих. Очевидно, что ключевым звеном, позволяющим состыковать отдельные части означенной комплексной программы и решить поставленные задачи, должна стать технология соединения отходов резины с нефтяными битумами учитывающая всю сложность и химизм происходящих процессов, как в самих вяжущих, так и в конечных продуктах – асфальтобетонных дорожных покрытиях при их устройстве и эксплуатации. Причём решать задачу нужно исходя из необходимых и достаточных параметров покрытий дорог, а не из эмпирических представлений о полезности резины в битуме.

В результате применения такой технологии должны быть сконструированы и получены вяжущие материалы, которые должны заметно и, главное, долговременно улучшать асфальтобетонные покрытия дорог. И основное внимание должно быть уделено улучшению

свойств отечественных низкокачественных окисленных битумов (табл. 6).

*Таблица 6. Основные свойства исходного и эксплуатированных битумов*

Определение свойств	Исходный битум	Битумы с эксплуатационным периодом, лет		
		10	20	40
Глубина проникновения иглы при 25С, мм/10	65	50	37	25
Температура размягчения по «КиШ», °С	80	84	91	95
Растяжимость, см	65	51	46	25
Температура хрупкости по Фраусу, °С	-10	-5	-2	0

Только в таком случае возможно экономически и технически эффективное решение проблемы отходов резины.

Срок службы асфальтобетонных покрытий, приготовленных с применением в качестве вяжущего битумов, модифицированных по новой технологии, в 3 раза выше, чем срок службы покрытий с использованием немодифицированных битумов при тех же условиях эксплуатации.

Покрытия позволяют в 2 раза снизить уровень шума и вибрации, уменьшить возможность образования ледяной корки, повысить сцепление, сократить тормозной путь и, кроме того, могут иметь в 1,5-2 раза меньшую толщину.

Для модификации битума марки ТБ 25/40, ТБ 70/30 и Ваки 85/25 использовали отходы резины. Физико-механические показатели использованного битума показаны в таблице 6, а рецептура на основе резиновой пыли показана в таблице 7.

В дальнейшем, на основе полученных минеральных порошков

*Таблица 7. Рецептура композиции на основе резиновой пыли (РП).*

Наименование компонентов	№ образцов				
	1	2	3	4	5
	Содержание массовых частей				
Битум	100	100	100	100	100
РП	2	4	6	8	10
Сера	-	-	-	1	2

и активного битума (В75) была изготовлена асфальтобетонная смесь состава: (масс. ч. -46); минеральный порошок -26; битум -10; высокомолекулярная нефтяная кислота -2.

В ряде экспериментов активный порошок шинной резины сначала перемешивали с минеральными компонентами асфальтобетона на стандартном смесительном оборудовании, затем заливали смесь горячим битумом и дополнительно перемешивали всего в течении 50-100 секунд.

Несмотря на столь короткое время смешения, при этом происходит эффективное образование прочных связей между частицами резинового порошка, молекулами битума и минеральными компонентами смеси. В результате, существенно уменьшается температурный коэффициент прочности асфальтобетона, не увеличивается температура размягчения дорожного покрытия (Таблица 8).

*Таблица 8 Состав битумно-полимерных композиций*

Компоненты композиции	Содержание компонентов, масс. Ч. По примерам								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Резиновая крошка	-	5	10	15	20	25	30	35	40
Битум	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Наполнитель	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Минеральный порошок (НМП)	150	-	-	-	25	40	50	60	80
ВМНК	-	-	-	-	10	10	10	20	20
Температура смешения компонентов в смесителе, °С	100	70	90	100	160-180	70	90	70	100
Время смешения, мин	15	10	12	15	65-120	10	12	10	15

Например, введение 2 вес. % активного резинового порошка в обладающий хорошими свойствами асфальт марки А приводит к увеличению его температуры размягчения в два раза, при этом возрастают морозостойкость и упругость асфальтобетона.

Как показали проведённые лабораторные исследования, такая технология введения активного резинового порошка не сопровождается деструкцией макромолекул, что обеспечивает вполне удовлетворительные эластические свойства дорожного покрытия.

Мелкодисперсная сажа из резины, в большом количестве попадая в битум, становилась дополнительным источником центров

кристаллизации, резко понижая стабильность вяжущих, их устойчивость к старению и деградации свойств.

По тем же причинам не оправдали себя и способы введения в битумы высокодисперсных резиновых порошков с сильно развитой и модифицированной поверхностью.

При введении таких высокоактивных добавок существенно изменялись привычные приёмы обращения с битумными вяжущими, например, резко сокращался их срок хранения при технологических температурах.

Резина по сравнению с каучуками намного устойчива к окислительному воздействию кислорода воздуха. Она отличается высокой устойчивостью к воде и солевым растворам.

Кроме того, важной особенностью резиновой крошки, особенно шинной, является присутствие специальных химических веществ – антиоксидантов, антистарителей, антиозонантов и др., которые могут обеспечить повышение устойчивости вяжущего материала к окислительной деградации в условиях эксплуатации.

Поскольку резина в шинах, даже изношенных, отличается отменным уровнем химического качества, то с уверенностью можно утверждать, что этот вид отходов при их грамотной переработке и правильном применении становится особо ценным вторичным сырьём. В сочетании полезных свойств двух различных компонентов и состоит идея

Таблица 9. Физико-механические свойства композиции на основе резиновой пыли

№	Показатели	Образцы				
		1	2	3	4	5
1.	Проникновение иглы при 25 °С	38	72	100	71	96
2.	Температура размягчения, °С	49	68	82	56	75
3.	Температура хрупкости, °С	-10	-10	-26	-8	-20
4.	Растяжимость при 25, °С	40	60	70	55	60
5.	Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,34	2,36	2,38	2,2	2,4
6.	Температурные изменения при T=65 °С в течении 5-ти часов	7	6	6	6	6
7.	Предел прочности при 20 °С	2,4	3,0	3,5	3,1	3,4
	при 50 °С	0,9	1,0	1,2	1,1	1,3

использования новых вяжущих материалов для асфальтобетонов.

В нашей работе основное внимание было уделено улучшению свойств отечественных низкокачественных окисленных битумов. Только в таком случае возможно технически и экономически оправданное решение проблемы утилизации отходов резины.

Введение активного порошка приводит к резкому ухудшению этих свойств (таблица 9).

## Список использованной литературы

1. Girusov T.V., Bobylev S.N., Novoselov A.L., Chepurnykh N.V. Ecology and Environmental and Resources Economics. M.: UNITY, 2000,455p.
2. Пономарева И.Б., Шаронова Л.Г., Ермаченко А.Б. ([www.ecologylite.ru](http://www.ecologylite.ru))
3. Пащенко А.А., Крупа А.А. Очистка воды от нефти и нефтепродуктов с помощью модифицированного перлита. //Роль химии в охране окружающей среды. Киев. Наукова Думка. 1983,с.189-197
4. Пономарев В.Г., Иоккимис Э.Г., Монгайт И.Л. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М.: Химия, 1985, с.114-124
5. Абсорбционная очистка сточных вод нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности на активных углях. Тематический обзор. Серия охрана окружающей среды. М: 1979 –с.4-24
6. А.С.СССР № 998645, МКИ Е 02 В 15/04. //Способ получения материала для удаления нефтепродуктов с поверхности воды. /А.И.Киприянов, Ю.Д.Юдкевич, А.Н.Завьялов, Ю.М.Гольшмидт, Е.А.Лебедев. Оpubл. 23.02.83. БИ № 7, 1983
7. Тарнопольская М.Г. и др. Водоснабжение и санитарная техника, № 11, 1991,с.5-6
8. А.С. U.S. № 1773873. МКИ с 02 Г 1/28 //Способ очистки поверхности воды от нефти /В.Ж.Аренс, О.М.Гридин, Р.С.Мижерова, А.В.Заволонский. Оpubл. 07.11.92 БИ № 41, 1992
9. Методики определения концентрации загрязняющих веществ в природных и сточных водах. Сборник. Ч.1. /Под ред. к.х.н. Ключевой Э.С., Донецк: Государственное управление охраны окружающей природной среды Украины по Донецкой области. 1994,с.100-106
10. Санитарные правила и нормы. Охрана поверхностных вод от загрязнений. /Министерство здравоохранения СССР. М:1988,с.16
11. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л., 1982, с.14
12. Авторское свидетельство СССР № 1430355, 1986
13. Консейсао А.А., Самойлов Н.А., Хлесткин Р.Н. Экологическая и промышленная безопасность. 2006, № 12, с.140-143
14. Анисимова Н.Ю., Даванков В.А.,Будник М.И., Кисилевский М.В. Новые преспективные сорбенты на основе полистирола,способные элиминировать микроорганизмы из крови/Российский биотерапевтический журнал,2010,т.9,№4,с.113,
15. Khalilova H.K. A new adsorbent for cleaning water surface oil and oil products. J. "Ekoenergetika", 2009, N 1, p.54-57
16. Анисимова Н.Ю., Даванков В.А., Корнюшенков Е.А. и др. Эффективность применения сверхшистых полистиролов для

экстракорпоральной детоксикации при сепсисе/Рос.Вет.Журнал. Мелкие домашние и дикие животные,2011,№2,с. 23

17. Davankov V.A.,Pavlova L.,Tsyurupa M.P.,Brady J.,Balsamo M.,Yousha E.Polimeric adsorbent for removing toxic proteins with kidney failure/J. Chromotography B:Biomedical Sciences and Applications,2000,v.739, №1,p.73

18. Патент РФ № 2089283. Даванков В.А., Цюрупа М.П., Павлова Л.А., Тур Д.Р. Био-,гемосовместимые сорбенты на основе сверхсшитых полимеров стирола с модифицированной поверхностью,способ их получения (варианты) и способы получения матрицы сорбента.

19. Анисимова Н.Ю., Должикова Ю.И., Даванков В.А., Пастухов А.В.,Миляева С.И., Сенатов Ф.С., Кисилевский М.В. Перспективы применения биопористых сорбентов на основе сверхсшитых полимеров стирола в профилактике и терапии системных гнойно-септических осложнений/Российские нанотехнологии, 2012, т.7, №5-6,с.119-125

20. Alimov M.M., Kasymov A.K., Kyrbayev S.A., Kasymov S.Z., Imatov K.I. Experimental evaluation of newbfibrous hemosorbents based on polymeric materials/Klin.Khir.1986,1,p.34

21. Murhy M.C., Patel S., Philips G.J., et al.Adsorption of inflammatoricytokines and endotoxin by mesoporous polymers and activated carbons/Studies in Surface Science and Catalysis,2002,v.144,p.515

22. Патент РФ. 216106623.

23. Кахраманлы Ю.Н., Кахраманов Н.Т., Гаджиева Р.Ш. XII Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, 8-10 декабрь 2011, т.1. с.280-282

24. Кахраманлы Ю.Н., Гаджиева Р.Ш. Материалы VII Международной научно-практической конференции «Ключевые проблемы современной науки – 2011». 17-25 мая 2011г., Т.20, с.34-36, София. Болгария

25. Амиров Ф.А., Кахраманлы Ю.Н., Билалов Я.М. Азербайджанский Химический журнал. 2012. № 1. С.54-59

26. Кахраманлы Ю.Н., Алиева Н.Т. «Вода: химия и экология». Москва. 2011. № 6. С.70-75

27. Техника и технология локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. Справочник. /под общей ред. И.А.Мерициди. Изд-во НПО «Профессионал», Санкт-Петербург, С. 393.

28. Швец Д.И., Хохлова Л.И., Кравченко О.В. Химия и технология воды. 2002,т.24, № 1, с.22-29

29. Кахраманлы Ю.Н., Азизов А.Г. Республиканская научная конференция. Посвященная 85-летнему юбилею академика Т.Шахтахтинского. 27-28

октябрь 2011г. С.259-261

30. Кахраманлы Ю.Н., Алиева Н.Т., Мамедханова С.А. «Экобезопасность-2011» 2-я нефтегазовая конференция. г.Москва, 26.04.2011. с.41-44

31. Кахраманлы Ю.Н., Мартынова Г.С. Всероссийская конференция «Современные проблемы химической науки и образования», Россия, г.Чебоксары. 19-20.04.2012. с.41

32. Кахраманлы Ю.Н. Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2012. № 9, с.47-52

33. Кахраманлы Ю.Н. Вода: химия и экология. Москва. 2012, № 1. С.65-70

34. Gagramanly J.N., Khalilov E.N. Proceedings of the International Congress "Natural cataclysms-global problem of the modern civilization" Geocataclysm-2011. Istanbul. Turkey. 19-21 september 2011. P.552-556

35. Кахраманов Ю.Н. Пенополимерные нефтяные сорбенты. Экологические проблемы и их решение. Баку, Элм, 2013, 315с.

36. «Руководство по строительству дорожных и аэродромных одежд с асфальтбетонным покрытием в Азербайджанской Республике»(Азербайджанско - Германское СП «АзВИРТ» ТОО-Баку,2005г.184 стр.)

37. Смирнов Н.В., Смирнов Б.М., Булгаков А.П.(НПГ «ИНФОТЕХ»),Москва, «Химия».2001,450 с.

38. Кирюхин Г.Н., Смирнов Е.А.//ОИ Автомобильные дороги.-2003.№2-с.96.

39. ГОСТ 31015-22002.Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебеночно-мастичный.-М.:2002.

40. Руденский А.В.Дорожные асфальтобетонные покрытия.-М.: «Транспорт»,-1992.-256 с.

41. Руденский А., Смирнов М.Для всех климатических зон//Дороги России XXI века ;-2002.№3

42. Основы технологии переработки пластмасс//Под редакцией Кулезнева и В.К. Гусева. Москва, «Химия».1995,645 с.

43. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г.Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: Учебное пособие для Вузов; Москва, «Химия».1995,645 с.

44. Берлин А.А., Вольфсон С.А.Принципы создания композиционных материалов. Москва, «Химия». 1990,238 с.

45. Патент № 2272795 «Полимерно-армирующий гранулированный стабилизатор для щебеночно-мастичного асфальтобетона» от 27.03.2006 г.

46. Бартнев Г.М.,Зеленев Ю.Г. Физика и механика полимеров. Москва.с.391,Высшая школа .1980.



47. Никольский В.Г. «Вторичные ресурсы», № 1, сс.48-51(2002 г.)

48. Enikolopov N.S., Wolfson S.A., Ntpomnjaschie A.J., Nikolskii V.G., Teleshov V.A., Filmakova L.A., Brinkman H., Pantzer E. and Uhland E. US Patent 4.607.797(1986).

## Об авторах



### **Караев Сиявуш Фархад оглы**

Доктор химических наук, профессор, ректор Азербайджанской государственной нефтяной академии, заведующий кафедрой «Органическая и биологическая химия», научный руководитель проблемной лаборатории «Гетероатомные производные ненасыщенных углеводородов», заслуженный деятель науки Азербайджана, действительный член Национальной академии наук Азербайджана.

С.Ф. Гараев – видный ученый в области органической химии. Его научные интересы охватывают фундаментальную и прикладную химию гетероатомных непредельных соединений. Им развито новое перспективное направление тонкого органического синтеза, содержащее нетрадиционные подходы к разработке методов получения, изучению строения, определению закономерностей химического поведения и выявлению полезных свойств гетерофункциональных соединений. На основе этих соединений С.Ф.Гараевым созданы новые высокотемпературные ингибиторы коррозии металлов, энергоёмкие добавки к специальным топливам, флотореагенты, лекарственные препараты, стимуляторы роста сельскохозяйственных культур. Им найдены новые закономерности в каталитических превращениях функционально замещённых алкинов, внутримолекулярных перегруппировках, открыты специфические реакции внутримолекулярной циклизации. Особый интерес представляют экспериментально обоснованные принципы решения проблемы синтеза напряжённых кольчатых систем с эндоциклической кратной связью.

С.Ф. Гараев – автор около 600 научных трудов на азербайджанском, русском, английском, немецком, французском языках, выступал с докладами на более чем 70 международных и региональных научных конференциях и симпозиумах. Под его научным руководством подготовлены 1 доктор и 25 кандидатов наук.

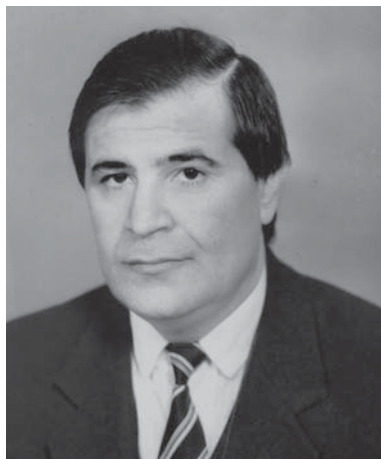
С.Ф. Гараев является академиком Международной академии наук

и Международной академии экоэнергетики, действительным членом Нью-Йоркской академии наук, Международной инженерной академии и Азербайджанской инженерной академии, иностранным членом Российской Академии Естественных Наук, почетным профессором Китайского Нефтяного Университета.

Он является главным редактором журнала «Известия высших технических учебных заведений Азербайджана», членом редколлегии нескольких научных журналов и общественно-политических изданий.

Сиявуш Гараев – бессменный председатель оргкомитета проходящих в Баку Международных научных конференций по тонкому органическому синтезу и катализу.

За заслуги в научно-педагогической и общественной деятельности С.Ф. Гараев награжден орденом «Шохрат» Азербайджана. Международная инженерная академия присвоила ему звание «Выдающийся инженер XX века», Международная академия экоэнергетики наградила своей золотой медалью, а общество «Знание» Азербайджана – медалью имени Ю. Мамедалиева. За выдающиеся заслуги в региональном академическом сотрудничестве Ассоциация университетов черноморских стран наградила академика С.Ф. Гараева памятным знаком. В рамках международной программы «Лидер XXI столетия», проводимой Европейской бизнес-ассамблеей и Европейским клубом ректоров, академик С.Ф. Гараев награжден международной премией имени Сократа за личные заслуги в интеллектуальном развитии современного общества.



## **Шыхалиев Карам Сейфи оглы**

Научная степень и звания: 1975 год – кандидат химических наук, 1991 год – доктор технических наук, 1987 год – заслуженный изобретатель СССР, 1993 год – профессор, 2008 год – академик Международной Академии Экоэнергетики, 2013 год – избран академиком Международной академии Наук (160 стран) и Европейская академия естественных наук

Трудовая деятельность – 1965-1970гг – Бакинский шинный завод, 1970-1983гг – директор техникума при Бакинском шинном заводе, 1983-1991гг – директор Сумгаитского химико-технологического техникума, 1991-1993гг – директор научно-исследовательского объединения, 1993г – профессор АГНА, 2010г – заведующий кафедрой ТВМС.

Научная деятельность – 250 научных трудов, 18 изобретений, 25 учебников и учебных пособий.

Общественная деятельность – 1985-1995гг – депутат Сумгаитского городского совета, председатель депутатской комиссии, 1975-1990гг – председатель Методического Совета Министерства Образования.

Награды – 1986г – заслуженный изобретатель СССР, 1987г – почетная грамота Министерства Образования, 1988г – отличник школы среднего образования СССР, 1989г – Золотая медаль Международного фонда Мира, 2010г – Заслуженный педагог, 2013г- золотая медаль «Altın Yıldız» Турции.

Применение научных трудов в промышленности – на Бакинском шинном заводе в 1980 году получены новые резины на основе нефтяной полимерной смолы. 1985-1990гг – на нефтяных промыслах Баку, Тюмени и Туркмении применен «ядерно-магнитный каратаж».

Последнее изобретение: 2013 – сорбент для очистки нефти и нефтепродуктов с поверхности воды на основе шин, бывших в эксплуатации.

Языковые навыки – русский, английский, турецкий, узбекский, итальянский, персидский.

ИИТ – Windows, Word, Power Point, Internet Explorer.

E-mail: kerem\_shixaliyev@mail.ru

**Europäische Akademie der Naturwissenschaften  
Gegründet 2002**

30161 Hannover

Husarenstr. 20

E-mail: vladimirt2007@googlemail.com

**Vorstand und Beirat**

**Vorstand:**

1. Vorsitzender Prof. Dr. V. Tyminskiy
2. Vorsitzender Prof. Dr. A. Gorbunov
3. Vorsitzender Prof. Dr. chem. R. Melik-Ohanjanian

**Beirat**

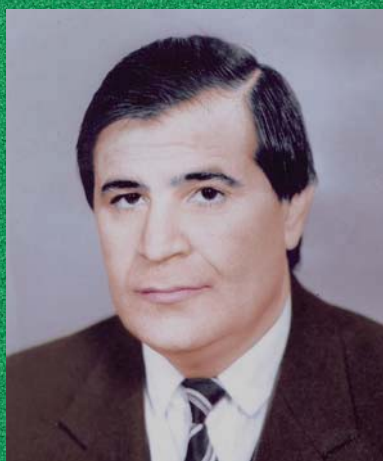
Prof. Dr. V. Tyminskiy

Prof. Dr. med. K Matkovski

Prof. Dr. B Rimantas



**Караяев Сиявуш Фархад оглы**  
Доктор химических наук, профессор,  
ректор Азербайджанской  
государственной нефтяной  
академии, заведующий кафедрой  
«Органическая и биологическая  
химия», научный руководитель  
проблемной лаборатории  
«Гетероатомные производные  
ненасыщенных углеводородов»,  
заслуженный деятель науки  
Азербайджана, действительный  
член Национальной академии наук  
Азербайджана.



**Шыхалиев Карам Сейфи оглы**  
Научная степень и звания: 1975  
год – кандидат химических наук,  
1991 год – доктор технических  
наук, 1987 год – заслуженный  
изобретатель СССР, 1993 год –  
профессор, 2008 год – академик  
Международной Академии  
Экоэнергетики, 2013 год – избран  
академиком Международной  
академии Наук (160 стран)  
и Европейской академии  
естественных наук  
E-mail: [kerem\\_shixaliyev@mail.ru](mailto:kerem_shixaliyev@mail.ru)