

УДК 547.912.66  
МРНТИ 70.25.17

<https://doi.org/10.48184/2304-568X-2020-3/1-47-52>

## СОРБЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

А.К. ИСКЕНДИРОВА<sup>1</sup>, М.К. КУРМАНАЛИЕВ<sup>1</sup>, М.Ш. СУЛЕЙМЕНОВА<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> АО «Алматинский технологический университет», Алматы, Казахстан)  
E-mail: aitkul.iskenderova@mail.ru, mkk@mail.ru, s.mariyash@mail.ru

*В данной статье представлены результаты исследования очистки водной поверхности от загрязнения нефтепродуктами. В качестве сорбента изучен вермикулит Кулантауского месторождения Туркестанской области. Исследования показали, что модифицированный вермикулит способен удерживать сорбированную нефть до 2 суток после истечения основного времени сорбции (4 часа). Установлено, что нефтеемкость зависит от толщины нефтяной пленки, времени сорбции и количества взятого сорбента.*

**Ключевые слова:** нефть, сорбционный метод, сорбент, вермикулит, нефтеемкость, нефтепоглощение, водопоглощение.

## МҰНАЙ ӨНІМДЕРІН ТАБИҒИ СОРБЕНТТЕРМЕН СОРБЦИЯЛАУ

А.Қ. ИСКЕНДИРОВА<sup>1</sup>, М.К. КУРМАНАЛИЕВ<sup>1</sup>, М.Ш. СУЛЕЙМЕНОВА<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> «Алматы технологиялық университеті» АҚ, Алматы, Қазақстан)  
E-mail: aitkul.iskenderova@mail.ru, mkk@mail.ru, s.mariyash@mail.ru

*Бұл мақалада су бетін мұнай өнімдерімен ластанудан тазартуды зерттеу нәтижелері келтірілген. Сорбент ретінде Түркістан облысындағы Құлантау кен орнының вермикулиті зерттелді. Зерттеулер модификацияланған вермикулит негізгі сорбция уақыты (4 сағат) өткеннен кейін 2 тәулікке дейін сорбцияланған мұнайды ұстап тұруға қабілетті екенін көрсетті. Мұнай сыйымдылығы мұнай қабықшасының қалыңдығына, сорбция уақытына және алынған сорбент мөлшеріне байланысты екені анықталды.*

**Негізгі сөздер:** мұнай, сорбциялық әдіс, сорбент, вермикулит, мұнай сыйымдылығы, мұнай сіңірімділігі, су сіңірімділігі.

## SORPTION OF PETROLEUM PRODUCTS WITH NATURAL SORBENTS

A.K. ISKENDIROVA<sup>1</sup>, M.K. KURMANALIEV<sup>1</sup>, M.Sh. SULEIMENOVA<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> «Almaty Technological University» JSC, Almaty, Kazakhstan)  
E-mail: aitkul.iskenderova@mail.ru, mkk@mail.ru, s.mariyash@mail.ru

*This article presents the results of a study of cleaning the water surface from contamination with petroleum products. Kulantaussky vermiculite, the birthplace of the Turkestan region, was studied as a sorbent. Studies have shown that the modified vermiculite is able to retain the sorbed oil up to 2 days after the expiration of the main sorption time (4 hours). It is established that the oil capacity depends on the thickness of the oil film, the sorption time and the amount of the sorbent taken.*

**Key words:** oil, sorption method, sorbent, vermiculite, oil capacity, oil absorption, water absorption, buoyancy.

### **Введение**

В настоящее время существует острая проблема загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами. Это связано, прежде всего, с развитием нефтяной отрасли. Процессы добычи, транспортировки, переработки и утилизации зачастую сопровождаются выделениями вредных веществ в атмосферу и разливами нефтепродуктов. Нефть и нефтепродукты попадают в окружающую среду и наносят ей значительный экологический ущерб. Страдают все компоненты экосистемы: почвы, водоёмы, атмосфера, растительный и животный мир. Безопасность жизнедеятельности человека находится под угрозой [1].

В связи с этим исследование методов очистки вод от загрязнений нефтью и нефтепродуктами является актуальным и востребованным. Одним из самых эффективных способов очистки является сорбционная очистка, к преимуществам которой относятся возможность удаления загрязнений самой широкой природы до любых остаточных концентраций, управляемость процессом, отсутствие вторичных загрязнений.

Основные требования к оптимальному сорбенту для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды таковы: наличие высокой нефтепоглощающей способности, возможность регенерации вместе с утилизацией собранной нефти, низкая стоимость и др.

Основными преимуществами природных сорбентов являются доступность, дешевизна, наличие достаточного количества сырьевых ресурсов, нетоксичность, высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих сразу несколько загрязнителей [2].

Для очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов ряд минералов используется в качестве сырья для сорбентов: алеврит, апатиты, аргиллит, асбест, вермикулиты, горючий сланец, графит, каолин (каолинит), карбонаты, перлит, цепочечные силикаты (волластонит), слоистые силикаты (керамзит), каркасные силикаты (клиноптилолит и морденит), также используют отходы горнорудного производства.

Целью работы являлось исследование сорбционных свойств вермикулита Кулантауского месторождения Туркестанской области при очистке воды от загрязнения нефтью и нефтепродуктами.

Вермикулит – минерал из группы гидрослюд, имеющих слоистую структуру с добавочной молекулярной межслоевой водой. Образуется в результате выветривания магнетитно-железистых слюд.

Модификация вермикулита позволяет получить новый сорбционный материал с заданными адсорбционными свойствами. При термоактивации вермикулита вода, кристаллизованная между чешуйками слюды, испаряется, что приводит к образованию макро- и микропор в частице вермикулита и увеличению удельной поверхности. Следует отметить вспученный вермикулит гидрофилен. Для того чтобы вермикулит стал идеальным сорбентом для сбора нефтепродуктов, его подвергают химической модификации и создают на поверхности частиц углеродосодержащий слой. Химическая модификация вермикулита кремнийорганическими соединениями, позволяет получить новые адсорбционные материалы способные адсорбировать полярные и неполярные молекулы углеводородов. Такие материалы являются эффективными сорбентами нефтепродуктов, как с твердой, так и с водной поверхности [5].

### **Материалы и методы исследования**

В качестве объектов исследования взяты природный вермикулит (ПВ) Кулантауского месторождения Туркестанской области, вспученный вермикулит (ВВ) и модифицированный вермикулит (МВ).

Вермикулит представляет собой минерал из класса гидрослюд ( $Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}$ )<sub>3</sub> [(Al, Si)<sub>4</sub> O<sub>10</sub>]·(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. В работе был использован также вспученный вермикулит. Для вермикулита Кулантауского месторождения характерно высокое содержание магния – более 14%, невысокое содержание FeO – 0,41- 0,68%.

Вермикулит является новым материалом для рынка Казахстана, хотя он широко используется в других странах. Вспученный вермикулит имеет около 200 областей применения. Важное свойство вермикулита, определяющее его промышленную ценность – это способность увеличиваться в объеме (вспучиваться) в 6-8 раз при нагревании выше 300 град.С.

Вспученный вермикулит обладает рядом ценных свойств, среди которых к наиболее важным следует отнести следующие:

- невысокая плотность - 80-200 кг/куб.м
- малый коэффициент теплопроводности

ти - 0.048 - 0.06 Вт/м град.С

– высокий коэффициент звукопоглощения при частоте 1000 гц - 0.7 - 0.8

– высокая огнестойкость, температура плавления - 1250 град. С

– малый коэффициент температурного расширения - - 0.000014

– нетоксичность

– красивый золотистый цвет

– малая гигроскопичность, долговечность, он не гниет, практически вечен

– температура применения - -260 град.С - +1200 град.С

Модифицированный вермикулит. Готовая силиконовая эмульсия фирмы "Ярко" содержит алкилсиликонаты щелочных металлов и может служить в качестве гидрофобизатора поверхности вермикулита. При этом оптимальная концентрация модификатора составляет 35% по отношению к массе вермикулита, при отношении водной эмульсии 1:6,7 и объемным соотношением Т:Ж (1:1,5-1:2,35). Гидрофобизацию вермикулита проводили в жидкой фазе. Перед гидрофобизацией вермикулит прокачивали в муфельной печи при  $T=300$  °С в течение 30 минут. Готовили эмульсию на водной основе, в которой оптимальная концентрация модификатора составила 30% от массы вермикулита.

Нефтепродукты: бензин марки АИ-92 (ГОСТ 32513-2013), керосин (ГОСТ 18499-73), дизельное топливо (ГОСТ 305-2013), моторное масло (ГОСТ 17479.1-2015).

Приборы: фотоколориметр (КФК-1), лабораторные весы (ГОСТ 24104-2001)

Методы определения водопоглощения нефтесорбентов

Водопоглощение нефтесорбента – количество воды в граммах, сорбируемой одним граммом нефтесорбента [1]. Для его экспериментального определения 1 г исследуемого нефтесорбента сплошным слоем наносят на поверхность воды. Через 20 мин нефтесорбент собирают с поверхности воды и определяют весовым методом массу воды, собранной одним граммом нефтесорбента (водопоглощение) по формуле:

$$B = (V_{\text{кон}} - V_{\text{нач}}) \cdot \rho_{\text{воды}} = M_{\text{кон}} - M_{\text{нач}}$$

где: В – водопоглощение нефтесорбента, г воды/г нефтесорбента;

$V_{\text{нач}}$  – начальный объем пробной воды, мл;

$V_{\text{кон}}$  – конечный объем пробной воды, мл;

$\rho_{\text{воды}}$  – плотность воды,  $\rho_{\text{воды}} = 1$  г/мл;

$M_{\text{нач}}$  – начальная масса пробной воды, г;

$M_{\text{кон}}$  – конечная масса пробной воды, г.

Методы определения нефтепоглощения сорбентов

Маслопоглощение (нефтепоглощение) определяли двумя способами: из слоя масла (нефти) и с поверхности воды со слоем подсолнечного масла (нефти).

При определении масло- и нефтепоглощения из слоя материала в предварительно взвешенный плоскодонный сосуд наливали слой материала толщиной 3-5 мм и определяли его массу. После этого на поверхность материала помещали испытуемый сорбент небольшими порциями до полного впитывания материала и взвешивали систему для определения массы израсходованного сорбента.

При определении масло- и нефтепоглощения с поверхности воды в предварительно взвешенный сосуд с водой наливали слой материала толщиной 2-3 мм и определяли массу материала. Затем на поверхность материала наносили испытуемый сорбент небольшими порциями до полного освобождения поверхности воды от материала и взвешивали систему для определения массы израсходованного сорбента [2].

Методы определения плавучести сорбционных материалов

Взвешенный образец сорбционного материала (далее СМ) массой 5 г помещался в стакан объемом 1000 см<sup>3</sup>, куда наливалось 500 см<sup>3</sup> воды и выдерживался в течение 72 часов. По прошествии времени плавающий на поверхности воды слой СМ удалялся с помощью лопатки и высушивался по достижению постоянной массы.

Плавучесть СМ (Р):

$$P = \frac{m \cdot 100}{m_1},$$

где m – масса плавающего СМ, г;  $m_1$  – масса образца, г.

Методика определения массовой концентрации нефтепродуктов на фотоколориметре

Исследуемую воду количественно переносят в делительную воронку, сделав отметку объема исследуемой жидкости. Емкость, где находилась исследуемая вода, ополаскивают нефтепродуктом (НП) (10-20мл) при соотношении водной/органической фаз, равном 5÷1, нефтепродукт количественно переносят в делительную воронку с исследуемой жидкостью. В течение 30 секунд производят актив-

ное перемешивание жидкостей в делительной воронке и оставляют до разделения слоев. Нижний водный слой сливают в раковину, прозрачный верхний слой переносят в кювету ( $h=5\text{см}$ ) и выполняют измерение оптической плотности на цифровом фотоэлектроколориметре AP-101 APPL (Япония), применяя светофильтр ( $\lambda=540\text{нм}$ ). В случае сильного загрязнения экстрагент необходимо разбавить и выполнить повторные измерения. Расчет выполняют с учетом коэффициента разбавления.

Массовую концентрацию нефтепродуктов ( $C$ ) в мг/л вычисляли по формуле:

$$C = k \cdot C_k \cdot V_{\text{нп}} / V, \text{ мг/л}$$

где:  $C_k$  – концентрация нефтепродуктов, найденная по калибровочному графику, мг/л;

$V$  – объем пробы воды, мл;

$V_{\text{нп}}$  – объем нефтепродукта, мл;

$k$  – коэффициент разбавления.

Эффективность очистки рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = (C_0 - C_k / C_0) \cdot 100\%$$

где  $C_0$  – концентрация нефтепродуктов до очистки;  $C_k$  – концентрация после очистки [2].

### **Результаты и их обсуждение**

Качество нефтяных сорбентов определяется, главным образом, по нефтепоглощению, водопоглощению и плавучести, а эффективность сорбентов для сбора нефти оценивают, в первую очередь, по значению нефтеемкости. Для производства нефтяных сорбентов применяют самое разнообразное сырье.

Несовершенство кристаллической решетки вермикулита обусловлено наличием адсорбционных центров при сорбции молекул воды, связанных с наличием гидроксильных групп на отрицательно заряженных поверхностных кремнекислородных тетраэдрах и структурных гидроокислов октаэдрических слоев. Из-за этого вермикулит легко разбухает в воде и во многих органических жидкостях.

Блокировать адсорбционные центры при сорбции воды возможно, если обработать вермикулит кремний органическими соединениями. Эти соединения являются поверхностно-активными, состоящими из полярных силоксановых группировок Si-O и неполярных углеводородных радикалов.

Полисилоксаны, как и другие поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на поверхности гидрофильного твердого тела,

обращаются к нему полярными группами и фиксируются за счёт химического взаимодействия с полярными группами адсорбента. Гидрофобные углеводородные радикалы при этом ориентируются в сторону, противоположную поверхности минерала. Благодаря этому, поверхность ранее гидрофильного вермикулита становится более гидрофобной и тем больше, чем выше концентрация адсорбированного вещества [3].

В качестве гидрофобизатора вермикулитового сорбента были выбраны кремний-органические соединения (органосилоксаны). Основными критериями в выборе данного гидрофобизатора явились его малая токсичность в процессе гидролиза и поликонденсации, хорошая адгезия к поверхности материала, термическая и химическая устойчивость.

В данной работе показаны результаты исследования зависимости сорбционной способности полученных сорбентов от количества сорбента, времени сорбции, возраста и толщины нефтяной пленки.

Для изучения сорбционных свойств вермикулита использована дистиллированная вода, загрязненная бензином марки АИ-92, выбранного в качестве модельного нефтепродукта. На рис.1 представлена зависимость нефтеемкости вермикулита от времени сорбции. Максимальная сорбция нефти осуществляется в первые ее часы (~ 4 часа), после чего сорбент на основе МФ в течение двух суток способен удерживать сорбированную нефть, тогда как сорбенты на основе ПВ и ВВ спустя 4 часа активной сорбции начинают постепенно выпускать ее. Подобное поведение сорбентов может быть связано как с меньшим уровнем гидрофобности и олеофильности сорбентов на основе ПВ и ВВ, так и разным строением полученных сорбентов.

На рис.2 представлена зависимость сорбционной способности полученных сорбентов от количества взятого вермикулитового сорбента. С увеличением массы взятого сорбента количество сорбируемой им нефти постепенно растет. После достижения оптимального времени сорбции (4 часа) скорость активной сорбции заметно снижается, что объясняется, по-видимому, насыщением сорбентов нефтью, с одной стороны, и начинающимся процессом десорбции (в случае ПВ и МФ).

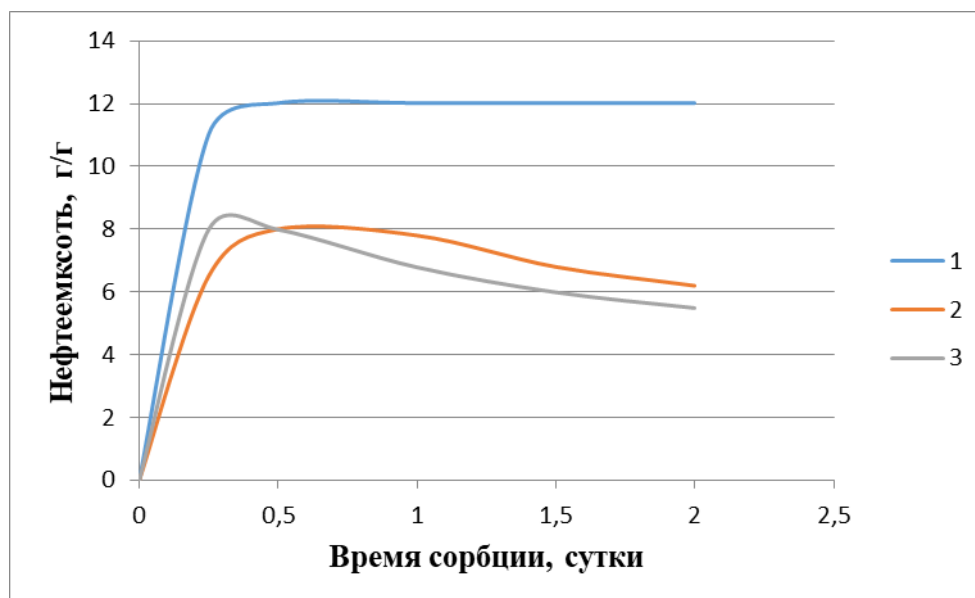


Рисунок 1–Зависимость нефтеемкости сорбента от времени сорбции: 1 – модифицированный вермикулит (МВ), 2 – природный вермикулит (ПВ), 3 – вспученный вермикулит (ВВ).

Исследована также зависимость сорбционной способности полученных сорбентов от толщины нефтяной пленки (рис 3). Установлено, что увеличение толщины нефтяной пленки увеличивает нефтепоглощающую способность сорбентов.

Известно, что максимальная поглощательная способность сорбентов проявляется при избыточном количестве поглощаемого нефтепродукта [4]. При контакте твердых олеофильных частиц с толстой пленкой неф-

ти вокруг них образуются мицеллы, взаимодействующие между собой с образованием своеобразной сетчатой структуры. Это приводит к значительному увеличению вязкости суспензии в целом, и при больших концентрациях порошковых сорбентов в нефти наблюдается образование плотных конгломератов. В этом случае порошковые гидрофобные материалы играют роль веществ-сгустителей и приводят к уменьшению площади пятна нефти [1].

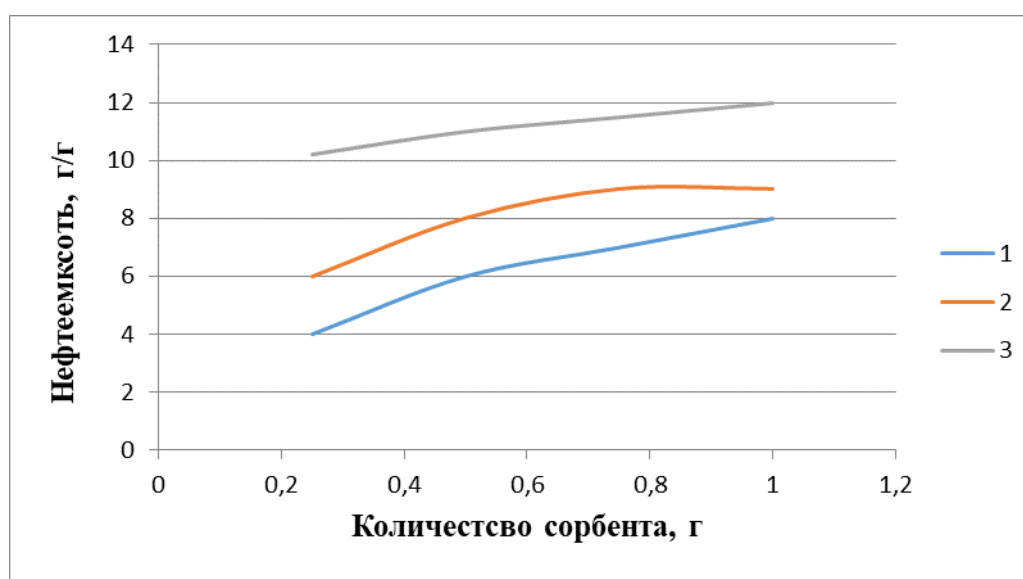


Рисунок 2 – Зависимость нефтеемкости сорбента от количества сорбента: 1 – сорбент МФ, 2 – сорбент ВВ, 3 – сорбент ПВ.

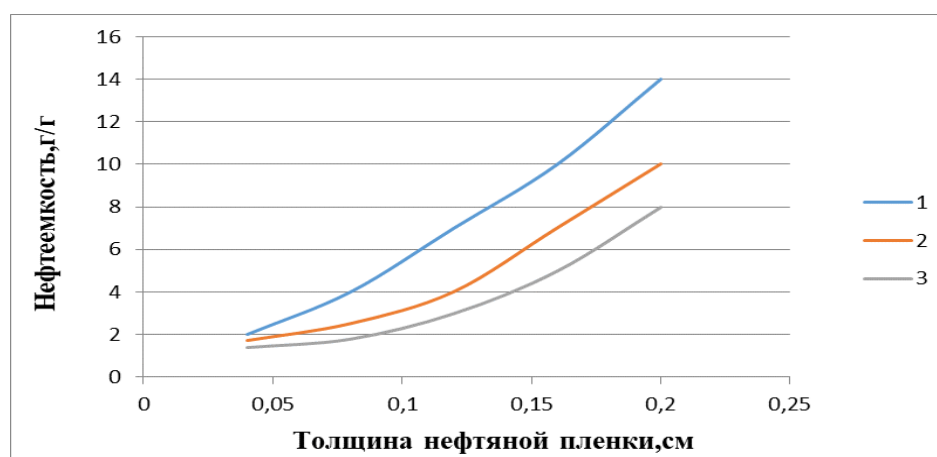


Рисунок 3 – Зависимость нефтеемкости сорбента от толщины нефтяной пленки: 1 – сорбент МФ, 2 – сорбент ВВ, 3 – сорбент ПВ.

### Заклучение

Проведены исследования сорбционных свойств вермикулита Кулантауского месторождения Туркестанской области на предмет зависимости.

В ходе исследования установлено, что модифицированный вермикулит после истечения основного времени сорбции (4 часа) способен удерживать сорбированную нефть до 2 суток. Нефтеемкость модифицированного вермикулита варьируется в зависимости от толщины нефтяной пленки, времени сорбции и от количества сорбента в пределах 5,9 г/г до 13,6 г/г.

Таким образом, результаты проведенного исследования указывают на перспективное применение вермикулита в качестве сорбента для очистки сточных вод от загрязнения нефтью и нефтепродуктами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Привалова Н.М., Двадненко М.В., Некрасова А.А. Исследование методов очистки вод от загрязнений нефтью и нефтепродуктами // Научный журнал КубГАУ, №113 (09), 2015. - С.10-17.
2. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты: Монография: Москва-Ижевск, НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2005. –.268с.
3. Губкина Т.Г., Беляевский А.Т., Маслобоев В.А. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности

вермикулита органосилоксанами // Вестник МГТУ, том 14. 2011. - №4. - С.767-773

4. Магерамов А.М., Азизов А.А., Алосманов Р.М., Керимова Э. С., Буният-заде И.А. Использование полимеров в качестве сорбентов // Молодой ученый. 2015. – №4 (84). – С.38-42.

5. Баюрова Ю.Л., Губкина Т.Г. Исследование модифицированного вермикулита // Горные науки и технологии. – М.: Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС". - 2014. – С.12-23.

### REFERENCES

1. Privalova N.M., Dvadenko M.V., Nekrasova A.A. Issledovanie metodov oчитки вод ot zagryaznenii neft'yu i nefteproduktami // Nauchnyi zhurnal KuBGAU, №113 (09), 2015. - S.10-17 (in Russian)
2. Kamenshchikov F.A., Bogomol'nyi E.I. Neftnyane sorbenty: Monografiya: Moskva-Izhevsk, NITS Regul'yarnaya i khaoticheskaya dinamika, 2005. –.268 s. (in Russian)
3. Gubkina T.G., Belyaevskii A.T., Masloboev V.A. Sposoby polucheniya gidrofobnykh sorbentov nefti modifikatsiei poverkhnosti vermikulita organosiloksanami // Vestnik MGTU, tom 14. 2011. - №4. - S.767-773 (in Russian)
4. Magerramov A.M., Azizov A.A., Alosmanov R.M., Kerimova E.H. S., Bunyat-zade I.A. Ispol'zovanie polimerov v kachestve sorbentov // Molodoi uchenyi. 2015. – №4 (84). – S.38-42. (in Russian)
5. Bayurova YU.L., Gubkina T.G. Issledovanie modifitsirovannogo vermikulita // Gornye nauki i tekhnologii. – M.: Natsional'nyi issledovatel'skii tekhnologicheskii universitet "MISIS". - 2014. – S.12-23 (in Russian)