

УДК 546.284: 502.37

<https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-3-13-20>

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕФТИ

Т. В. АТВИНОВСКАЯ, И. И. ЗЛОТНИКОВ, В. Ю. ПИСАРЕВ

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

Добыча нефти и ее транспортировка связаны с риском техногенных аварий, приводящих к загрязнению почвы и водных поверхностей. Для удаления нефтяных загрязнений широко применяют сорбенты различной природы, в частности, силикаты. Поэтому необходимо улучшение сорбционных свойств диоксида кремния путем его модифицирования ионами металлов и последующей гидрофобизацией кремнийорганическими соединениями. Установлено, что модифицирование поверхности диоксида кремния ионами металлов повышает его сорбционную активность по отношению к нефти. Определены оптимальные концентрации гидрофобизатора, обеспечивающие высокую плавучесть сорбентов.

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, загрязнение окружающей среды, сорбенты, диоксид кремния, гидрофобизация.

Для цитирования. Атвиновская, Т. В. Изучение сорбционной способности модифицированного диоксида кремния по отношению к нефти / Т. В. Атвиновская, И. И. Злотников, В. Ю. Писарев // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2024. – № 3 (98). – С. 13–20. <https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-3-13-20>

RESEARCH ON THE SORPTION CAPACITY OF MODIFIED SILICON DIOXIDE IN RELATION TO OIL

T. V. ATVINOVSKAYA, I. I. ZLOTNIKOV, V. YU. PISAREV

*Sukhoi State Technical University of Gomel,
the Republic of Belarus*

Oil production and transportation are associated with the risk of man-made accidents that lead to pollution of soil and water surfaces. Sorbents of various natures, in particular silicates, are widely used to remove oil pollution. An urgent task is to improve the sorption properties of silicon dioxide by modifying it with metal ions and subsequent hydrophobization with organosilicon compounds. It has been established that modifying the surface of silicon dioxide with metal ions increases its sorption activity in relation to oil. Optimum concentrations of the hydrophobizer that ensure high buoyancy of the sorbents have been determined.

Keywords: oil, oil products, environmental pollution, sorbents, silicon dioxide, hydrophobization.

For citation. Atvinovskaya T. V., Zlotnikov I. I., Pisarev V. Yu. Research on the sorption capacity of modified silicon dioxide in relation to oil. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Sukhogo*, 2024, no. 3 (98), pp. 13–20 (in Russian). <https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-3-13-20>

Введение

Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений, переработка, хранение и в особенности транспортировка нефти и нефтепродуктов связаны с риском их утечек и разливов. По уровню отрицательного воздействия на окружающую природную среду нефтегазовая промышленность занимает одно из первых мест среди других

отраслей. Учитывая большую протяженность магистральных и промысловых трубопроводов (например, в России они составляют около 580 тыс. км [1]), аварийные разливы нефти представляют собой огромную экологическую опасность, так как могут приводить к масштабным загрязнениям почвы, водных поверхностей, сточных и подземных вод. Вследствие этого появляется угроза для развития сельского хозяйства, происходят нарушение экосистем, гибель животных и растений, убытки и даже приостановка деятельности нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий. По этой причине поиск и разработка способов ликвидации последствий разливов нефти и нефтепродуктов являются актуальной социально значимой задачей.

Для удаления нефтяных загрязнений как с водной поверхности, так и с почвы наиболее широко применяется сорбционный способ. При очистке территории аварийный разлив засыпается сорбентом, который впитывает нефть, а затем его собирают механическим способом. При очистке акватории сорбент распыляется на слой плавающей нефти. Такой сорбент должен обладать высокой гидрофобностью и плавучестью, не смачиваться водой, не тонуть достаточно длительное время и активно поглощать нефть. Адсорбированная нефть с сорбентом удаляется с водной поверхности механическим путем (боновые заграждения, сепараторы и другое оборудование). Отработанные сорбенты отправляются на утилизацию (в частности, сжигание) или регенерацию для повторного применения (отжим нефти, промывка растворителем).

На сегодняшний день разработано и применяется много сорбирующих материалов различной природы, предназначенных для решения этой проблемы. К неорганическим сорбентам природного происхождения относятся различные виды глин (в первую очередь, бентонитовые), диатомитовые породы (в частности, кизельгур), песок, цеолиты, туфы, пемза и т. п. Глины и диатомиты составляют большую часть товара на рынке сорбентов в силу их низкой стоимости и возможности крупнотоннажного производства [2].

Органические сорбенты производятся как правило на основе сырья растительного происхождения: древесных стружек, опилок или муки, коры, пеньки, шерсти, шелухи семян зерновых культур, торфа, и др. [3]. В частности, в Республике Беларусь разработаны и производятся два сорбента для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на воде и почве на основе торфа – «Белнефторсorb-экстра» (ТУ РБ 28869030.020–99) и «Экторф» (ТУ РБ 02999284.291–98).

Синтетические сорбенты обычно представляют собой волокна, нетканые материалы и вспененные гранулы из вискозы, полипропилена, полиэтилена, полиуретана, различных смол. В РУП СКТБ «Металлополимер» (г. Гомель) разработан абсорбирующий волокнисто-пористый материал для сбора разливов сырой нефти или продуктов ее переработки, состоящий из хаотически расположенных волокон термопластичного полимера диаметром 5–20 мкм. Он представляет собой нетканый холст толщиной 10–15 мм, который легко расстилается на поверхность разлитых нефтепродуктов, быстро их впитывает и хорошо удерживает в своем объеме, а затем легко собирается [4].

Из минеральных наиболее широкое применение находят сорбенты, представляющие собой различные кристаллические модификации искусственных и природных силикатов: силикагели, алюмосиликаты, цеолиты, перлит, вермикулит, глины, кремнеземы, в том числе и модифицированные различными органическими и неорганическими реагентами [5–7]. Высокие сорбционные свойства таких веществ определяются их большой удельной поверхностью, высокой пористостью и особыми химическими свойствами поверхности. Использование некоторых силикатных сорбентов позволяет полностью убрать пленку нефти с поверхности воды и очистить ее практически до нулевых остаточных концентраций вредных примесей.

Цель работы – усовершенствование сорбционных свойств высокодисперсного кремнезема (диоксида кремния) посредством поверхностного модифицирования ионами металлов с последующей гидрофобизацией и изучение возможности его применения при проведении мероприятий по ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов.

Материалы и методы

В качестве исходных материалов использовали промышленно выпускаемый диоксид кремния («белая сажа» марки БС-100), соли поливалентных металлов: формиат меди – $\text{Cu}(\text{COOH})_2$, хлорид алюминия – $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и нитрат железа – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Согласно ранее проведенным исследованиям [8, 9], модифицирование поверхности диоксида кремния этими солями увеличивает масло- и нефтеемкость получаемых высокодисперсных порошков. Для гидрофобизации модифицированного диоксида кремния использовали кремнийорганические жидкости: полигидросилоксан марки ГКЖ-94 (растворим в нефтепродуктах), этилсиликонат натрия марки ГКЖ-11 и фенилсиликонат натрия марки ГКЖ-12 (водорастворимые). При проведении экспериментов использовали нефть Речицкого месторождения: скважина № 308, ланско-старооскольский горизонт, плотность – 742 кг/м^3 , вязкость – $1,42 \text{ мПа} \cdot \text{с}$; образцы брали с установки подготовки нефти.

Процесс получения модифицированного диоксида кремния включал следующие операции: исходный порошок засыпали в емкость и заливали 0,1 % (в пересчете на безводное вещество) водного раствора указанной выше соли металла. После выдержки в течение нескольких минут диоксид кремния выгружали на сито, отфильтровывали и сушили по двум режимам (1 – в сушильном шкафу при температуре $125 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ или 2 – путем нагрева в микроволновой печи (частота излучения – 2450 МГц)) до полного удаления свободной воды. При СВЧ-сушке различная проводимость частиц влажного диоксида кремния приводит к неоднородности нагрева и образованию в них высушающего порошка на участках с большими термомеханическими напряжениями, что ведет к растрескиванию частиц и повышает дисперсность. Кроме того, сильное поглощение электромагнитной энергии водой, находящейся в микропорах, приводит к ее закипанию до того, как температура всего материала достигнет $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Это вызывает вспучивание и разрыхление частиц диоксида кремния, что также повышает его дисперсность и увеличивает удельную поверхность. В процессе сушки завершается взаимодействие ионов металла с поверхностью кремнезема, начавшееся еще во время обработки в растворе.

Как показали ранее проведенные исследования [8], после обработки солями поливалентных металлов на поверхности диоксида кремния присутствуют не только силанольные группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, но и «немостиковые» атомы кислорода $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ и ионы металла. Анионы кислотных остатков солей частично уходят с отфильтрованным раствором, а частично закрепляются на поверхности кремнезема. Все эти структуры играют роль активных центров, обеспечивая в дальнейшем высокие сорбционные свойства полученного продукта.

Гидрофобизацию проводили следующим образом. В навеску высушенного модифицированного порошка диоксида кремния вводили отмеренное количество кремнийорганической жидкости и перемешивали в лабораторном миксере в течение 1–2 мин, после чего гидрофобизированный порошок извлекали для исследования.

Гидрофобность поверхности обработанных кремнийорганическими жидкостями частиц диоксида кремния оценивали по ГОСТ 32704–2014. Для этого пробу исследуемого порошка (2 г) ссыпали на поверхность дистиллированной воды в стакане

и оставляли на 24 ч, после чего вычисляли количество порошка, погружившегося на дно стеклянной емкости. Порошок считали полностью гидрофобным, если через указанное время он весь оставался на поверхности воды. Маслоспособность порошков определяли по ГОСТ 21119.8–75 с помощью стеклянной палочки. Для выяснения истинной плотности измеряли массу диоксида кремния и его истинный объем – по объему вытесненной дистиллированной воды. Насыпную плотность оценивали по объему навески диоксида кремния при его свободной засыпке в мерный цилиндр через воронку. Сорбционную способность по отношению к нефти определяли ускоренным методом по ГОСТ 33627–2015 для адсорбента II типа. Нефтеемкость k рассчитывали по формуле

$$k = (m - m_0) / m_0,$$

где m – масса сорбента после обработки нефтью; m_0 – масса сорбента до испытания.

Результаты и обсуждение

В ходе проведенных исследований установлено, что модифицирование диоксида кремния марки БС-100 ионами поливалентных металлов повышает его нефтеемкость до 30 %, при этом сушка с использованием микроволнового излучения еще более увеличивает маслоспособность и нефтеемкость, как следует из приведенных в табл. 1 данных, где представлены конкретные примеры осуществления процесса модифицирования диоксида кремния солями поливалентных металлов.

Таблица 1

Примеры получения модифицированного диоксида кремния

Номер примера	1	2	3	4	5	6
Соль металла	Cu(COOH) ₂	AlCl ₃	Fe(NO ₃) ₃	Cu(COOH) ₂	AlCl ₃	Fe(NO ₃) ₃
Режим сушки	Термический, 125 °С			СВЧ		

Свойства модифицированного диоксида кремния в сравнении с исходным марки БС-100 даны в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительные свойства модифицированного диоксида кремния

Показатель	Номера примеров						
	1	2	3	4	5	6	БС-100
Плотность, кг/м ³	2150	2160	2150	2150	2160	2150	2150
Насыпная плотность, кг/м ³	120	120	120	122	125	128	115
Маслоспособность, г/г	2,42	2,38	2,45	2,58	2,50	2,66	2,20
Нефтеемкость, г/г	2,8	2,8	3,0	2,9	2,9	3,1	2,4

На рис. 1 показаны результаты исследования процесса седиментации частиц диоксида кремния в дистиллированной воде в зависимости от типа гидрофобизатора (время смешения диоксида кремния с гидрофобизатором во всех случаях составляло 2 мин).

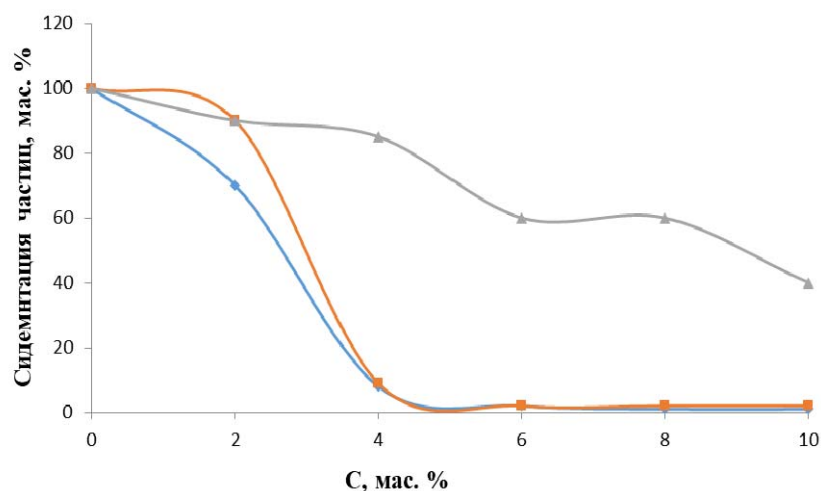


Рис. 1. Влияние содержания гидрофобизатора на степень седиментации диоксида кремния:

♦ — полигидросилоксан; ■ — этилсиликонат натрия;
▲ — фенилсиликонат натрия

Из рис. 1 следует, что наилучшим гидрофобизирующим эффектом обладают полигидросилоксан и этилсиликонат натрия при их процентном содержании около 5 мас. %. В этом случае количество гидрофобных частиц приближается к 100 % (количество осевших на дно частиц практически равно нулю). Дальнейшее увеличение содержания гидрофобизаторов в порошке диоксида кремния не приводит к дополнительному положительному результату. При использовании фенилсиликоната натрия максимальная степень гидрофобности частиц диоксида кремния составляет только около 60 % и достигается в интервале 9–10 мас. %, поэтому для дальнейших исследований фенилсиликонат натрия не использовали.

Сравнительные свойства полученных гидрофобизированных порошков диоксида кремния приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние гидрофобизации на свойства диоксида кремния

Образец	Насыпная плотность, г/л	Степень гидрофобности, %	Маслоемкость, г/г	Нефтеемкость, г/г
Исходный диоксид кремния	120	0	2,2	2,4
Диоксид кремния + 5 мас. % полигидросилоксана	110	99	2,9	3,3
Диоксид кремния + 5 мас. % этилсиликоната натрия	110	99	2,7	3,1

Исходя из данных табл. 3, становится понятно, что наиболее эффективным гидрофобизатором является полигидросилоксан. Тот факт, что гидрофобизация привела к уменьшению насыпной плотности диоксида кремния, можно объяснить следующим образом. Как отмечалось выше, на поверхности частиц диоксида кремния всегда в большом количестве присутствуют силанольные группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, из-за чего между частицами возникают водородные связи и частицы слипаются с образованием крупных агломератов. После интенсивного смешивания диоксида кремния с гидрофобизатором агломераты частично разрушаются, а поверхностные силанольные

группы оказываются блокированы тонким слоем кремнийорганической жидкости и склонность к агломерации частиц значительно уменьшается. В результате увеличивается дисперсность и удельная поверхность порошка сорбента. Этим же частично объясняется и повышение маслосемкости и нефтеемкости получаемого сорбента.

Таким образом, рассмотренные технологические приемы могут улучшать сорбционную способность порошков диоксида кремния по отношению к нефти. Есть основания предполагать, что аналогичный механизм повышения сорбционной способности возможен и для других применяемых сорбентов на основе силикатов (алюмосиликаты, цеолиты, перлит, вермикулит и др.). Несмотря на то, что силикатные сорбенты имеют более высокую стоимость, чем сорбенты на основе природных материалов, например, торфа, отходов древесины, лигнина, высокая степень связывания углеводородов поверхностью силикатов позволяет более успешно применять их при удалении тонких пленок нефти с поверхности воды и добиваться более глубокой очистки сточных вод.

Заключение

Повышения сорбционных свойств диоксида кремния можно добиться поверхностным модифицированием ионами поливалентных металлов с последующей гидрофобизацией кремнийорганическими жидкостями. В связи с этим установлены следующие закономерности:

- насыщение поверхности диоксида кремния ионами железа более заметно повышает его адсорбционную способность, чем применение ионов меди или алюминия;
- сушка с использованием микроволнового излучения увеличивает маслосемкость кремнеземных порошков до 30 % по сравнению с обычной сушкой.
- обработка диоксида кремния кремнийорганическими соединениями в количестве около 5 мас. % позволяет получить гидрофобный сорбент для сбора нефтяных загрязнений с поверхности воды, обладающий высокой нефтеемкостью и плавучестью в течение более 24 ч;
- среди рассмотренных гидрофобизаторов наилучшие свойства показал полигидросилоксан;
- изученные процессы модифицирования и гидрофобизации диоксида кремния отличаются простой методикой и могут быть успешно реализованы в промышленных условиях.

Литература

1. Владимиров, В. А. Аварийные и другие несанкционированные разливы нефти / В. А. Владимиров, П. Ю. Дубнов // Стратегия гражданской защиты: проблемы и исследования. – 2014. – Т. 4, № 1. – С. 217–229.
2. Сорбирующие материалы, применяемые для очистки территорий и акваторий от нефтяных загрязнений / С. Г. Котов [и др.] // Вестн. БГПА. – 2002. – № 1. – С. 53–55.
3. Якубовский, С. Ф. Анализ сорбционной способности по отношению к нефти и нефтепродуктам природных растительных материалов / С. Ф. Якубовский, Ю. А. Булавка // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Промышленность. Приклад. науки. – 2022. – № 10. – С. 115–120.
4. Абсорбирующий волокнисто-пористый материал : пат. 2155 С 1 Респ. Беларусь, МПК В 01 J 20/26, В 01 J 20/28 / Чернорубашкин А. И., Сиканевич А. В., Гайдук В. Ф., Комарницкий Н. В., Балыкин В. И. – № а 950748 ; заявл. 26.06.95 ; опубл. 30.06.98.

5. Васильева, Ж. В. Оценка эффективности сорбентов для реагирования на аварийные разливы нефти в арктической акватории / Ж. В. Васильева, М. В. Васеха, В. С. Тюляев // Зап. Гор. ин-та. – 2023. – Т. 264. – С. 856–864. <https://doi.org/10.31897/PMI.2023.14>
6. Силикагель – сорбент и носитель катализаторов: совершенствование технологий и поиск альтернативных путей производства / Г. В. Мамонтов [и др.] // Катализ в промышленности. – 2022. – Т. 22, № 6. – С. 6–15. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2022-6-6-15>
7. Пожидаев, Ю. Н. Кремнийсодержащие сорбционные материалы: синтез, свойства, применение / Ю. Н. Пожидаев // Изв. ВУЗов. Приклад. химия и биотехнология. – 2014. – № 4 (9). – С. 7–37.
8. Способ получения модифицированного кремнезема : пат. 12865 С 1 Респ. Беларусь, МПК С 01 В 33/00, С 09 С 1/28 / Злотников И. И., Хило П. А., Петрашенко П. Д. – № а 20080177 ; заявл. 19.02.08 ; опубл. 28.02.10.
9. Писарев, В. Ю. Изучение возможности использования модифицированных кремнеземов в качестве сорбентов нефтяных загрязнений / В. Ю. Писарев, И. И. Злотников // Инженерно-экологические аспекты и перспективы развития систем водоснабжения и водоотведения : сб. науч. ст. Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых, приуроч. ко Всемир. дню водных ресурсов, Брест, 28 марта 2024 г. / М-во образования Респ. Беларусь, Брест. гос. техн. ун-т ; редкол.: А. А. Волчек [и др.]. – Брест, 2024. – С. 146–149.

References

1. Vladimirov V. A., Dubnov P. Yu. Avariynnye i drugie nesanktsionirovannyye razlivyi nefi. *Strategiya grazhdanskoy zaschityi: problemy i issledovaniya = Civil protection strategy: problems and research*, 2014, vol. 4, no. 1, pp. 217–229 (in Russian).
2. Kotov S. G., Ksenofontov M. A., Ponaryadov V. V., Lupey A. Yu., Hatenko A. S., Ostrovskaya L. E., Vasil'eva V. S. Sorbiruyuschie materialyi, primenyaemye dlya ochistki territoriy i akvatoriy ot neftyanykh zagryazneniy. *Vestnik Belorusskogo nacional'nogo tehnikeskogo universiteta*, 2002, no. 1, pp. 53–55 (in Russian).
3. Yakubovskiy S. F., Bulavka Yu. A. Analiz sorbtionnoy sposobnosti po otnosheniyu k nefi i nefteproduktam prirodnykh rastitelnykh materialov. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B. Promyshlennost. Prikladnyye nauki = Bulletin of the Polotsk State University. Series B. Industry. Applied sciences*, 2022, no. 10, pp. 115–120 (in Russian).
4. Chernorubashkin A. I., Sikanevich A. V., Gayduk V. F., Komarnitskiy N. V., Balyikin V. I. Absorbiruyuschiy voloknistoporistyiy material. Patent Respublika Belarus', no. 2155, 1998 (in Russian).
5. Vasileva Zh. V., Vaseha M. V., Tyulyaev V. S. Otsenka effektivnosti sorbentov dlya reagirovaniya na avariynnye razlivyi nefi v arkticheskoy akvatorii. *Zapiski Gornogo instituta = Notes of the Mining Institut*, 2023, vol. 264, pp. 856–864 (in Russian). <https://doi: 10.31897/PMI.2023.14>
6. Mamontov G. V., Evdokimova E. V., Savel'eva A. S., Zubkov A. V., Miheeva N. N., Mazov I. N., Knyazev A. S. Silikagel – sorbent i nositel katalizatorov: sovershenstvovanie tehnologii i poisk alternativnykh putey proizvodstva. *Kataliz v promyshlennosti = Catalysis in industry*, 2022, vol. 22, no 6, pp. 6–15 (in Russian) <https://doi 10.18412/1816-0387-2022-6-6-15>

7. Pozhidaev Yu. N. Kremniysoderzhaschie sorbtsionnyie materialyi: sintez, svoystva, primeneniye. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya himiya i biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2014, vol. 9, no. 4 (9), pp. 7–37 (in Russian).
8. Zlotnikov I. I., Khilo P. A., Petrashenko P. D. Sposob polucheniya modifitsirovannogo kremnezema. Patent Respublika Belarus', no. 12865, 2010 (in Russian).
9. Pisarev V. Yu, Zlotnikov I. I. Izuchenie vozmozhnosti ispolzovaniya modifitsirovannykh kremnezemov v kachestve sorbentov neftyanykh zagryazneniy. *Sbornik nauchnykh statei Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii molodykh uchenykh, priurochennykh ko Vsemirnomu dnyu vodnykh resursov, Brest, 28 marta 2024 g.* [Collection of scientific articles of the International Scientific and Practical Conference of Young Scientists dedicated to the World Water Day, Brest, March 28, 2024]. Brest, 2024, pp. 146–149 (in Russian).

Поступила 11.06.2024 г.