

УДК 665.6

НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАЗРАБОТКИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

С. Н. БОБРЫШЕВА, профессор, кандидат технических наук, доцент¹
М. М. ЖУРОВ, старший инспектор сектора ГПН на объектах ОАО «БМЗ»²
Л. О. КАШЛАЧ, преподаватель кафедры¹

¹Государственное учреждение образования «Гомельский инженерный институт»
МЧС Республики Беларусь

²Учреждение «Гомельское областное управление по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь», г. Жлобин

На основе результатов анализа состава и технологий получения существующих в настоящее время адсорбентов показана возможность получения недорогих отечественных материалов, способных поглощать нефть и продукты ее переработки, что особенно важно в условиях Беларуси, обладающей разветвленной сетью газо-нефтяных коммуникаций.

Ключевые слова: адсорбенты, адсорбционная емкость, глины, бентонит, нефть, нефтепродукты, модификатор.

Введение

В настоящее время в мире продолжается рост аварий, связанных с разливом нефти и нефтепродуктов. Для Беларуси эта экологическая проблема также актуальна в связи с наличием широкой сети нефтяных транспортных коммуникаций и двух нефтеперерабатывающих заводов. В Республике Беларусь за последнее десятилетие произошел ряд аварий, связанных с выбросом нефтепродуктов в окружающую среду.

22 декабря 2010 г. возле деревни Грушевка при аварии магистрального нефтепровода «Мозырь–Брест», по предварительным данным, из нефтетрубопровода вылилось около 70 м³ нефти, которая разлилась на площади 1,2 гектара. На месте происшествия были выполнены работы по устройству заградительного обвалования из снега и грунта (рисунок 1).



Рисунок 1 – Авария на нефтепроводе возле д. Грушевка

5 мая 2007 г. на белорусском участке нефтепровода «Унеча–Вентспилс» компании «Транснефтепродукт» из-за прорыва на землю вылилось около 5 т дизельного топлива. Для того чтобы не допустить попадания нефтепродуктов в реку Свечанка, а через нее в реки Уллу и Западную Двину, на мелиоративных каналах было создано около десятка заграждений.

5 сентября 2002 г. произошел прорыв нефтепровода около деревни Барсуки Речицкого района. Нефть разлилась на площади 400 м², собирали ее с помощью бульдозеров.

Одним из наиболее эффективных способов борьбы с разливами нефти и нефтепродуктов на поверхности земли и водных источников являются сорбционные технологии. Однако в Беларусь поступает ограниченное, не удовлетворяющее спрос количество адсорбентов российского производства, что обусловлено их стоимостью. В связи с этим проводились исследования с целью определения возможности получения отечественных адсорбентов.

Основная часть

1. Анализ адсорбентов для нефти и нефтепродуктов.

Для характеристики адсорбентов принято делить их на два класса: природные и синтетические. Приоритеты применения для адсорбентов природных минералов очевидны и обусловлены экономической выгодой (относительная дешевизна). Кроме того, при производстве и утилизации природных адсорбентов происходит меньшее загрязнение окружающей среды. Природные адсорбенты обладают рядом уникальных свойств, не присущих синтетическим – широкий диапазон избирательности и т. д.

По характеру проявления адсорбционных свойств и строению природные адсорбенты можно разделить на две группы: с кристаллической структурой минералов (цеолиты, глины) и аморфной гелиево-пористой структурой (диатомиты, опоки, перлиты).

Адсорбционные свойства природных адсорбентов определяются в основном специфическим строением каркаса кристаллической решетки (цеолиты) или развитой межфазной поверхностью (глины), адсорбционные процессы которых протекают в межслоевом пространстве разбухших пакетов [1].

По информационным источникам проведен анализ минеральных ископаемых, наиболее широко применяемых в качестве адсорбентов.

На территории стран СНГ имеются большие месторождения природных кремнеземов диатомитов, трепелов, опок. Два последних кремнезема, подобно синтетическому силикагелю, имеют глобулярную природу. Они различаются долей макропор в общем объеме пор – V_y . В структуре опок объем макропор $V_{ма}$ радиусом $r > 0,1$ мкм составляет до 50 % V_y , в структуре трепела $V_{ма}/V_y = 0,7–0,8$. Остальной объем сорбционного пространства опок и трепелов приходится на долю мезопор, $r = 3–7$ и $15–65$ нм [2].

Диатомит представляет собой окаменелые остатки диатомовых водорослей. Он характеризуется большим количеством крупных мезопор, $r = 0,03–0,1$ мкм, и макропор, $r = 0,1–0,15$ мкм. На их долю приходится до 80–90 % суммарного сорбционного объема этого сорбента, составляющего $V = 1–2,4$ см³/г. По характеру пористости к диатомиту близок вспученный перлит, получаемый термообработкой при 950–1150 °С вулканического стекла [3].

Опоки, имеющие преимущественно мезопористую структуру, используются для контактной очистки растительных и минеральных масел, очистки парафина, рафинирования канифоли и в других адсорбционных процессах [4], [5].

Наибольшее значение как сорбент приобрели диатомит и близкий к нему перлит. Диатомит и разновидность вспученного перлита фильтроперлит, обладающий открытыми порами, применяются в качестве фильтрующих порошков для очистки воды [6], масел [7], соков и пива [8]–[10].

Для достижения необходимых фильтрационных характеристик природный диатомит подвергают обжигу при 900–1 000 °С, чаще всего с добавками флюсов – хлорида или карбоната натрия. Иногда обжигу диатомита предшествует его обработка неорганическими кислотами с целью удаления оксидов железа и алюминия. Для повышения макропористости низкокачественных диатомитов предложено перед термической обработкой подвергать их воздействию гидроксидов натрия или кальция [11].

В настоящее время фирмами США, ФРГ, Франции, Чехии и других стран выпускается большой ассортимент фильтрующих порошков на основе диатомита и перлита. Только в США производится свыше тридцати разновидностей диатомитовых фильтрующих материалов [12]. В России и на Украине налажен промышленный выпуск фильтрующих порошков из инзенского диатомита (Россия) и кировоградского трепела (Украина).

В то же время необходимо отметить, что на территории Республики Беларусь существуют хорошего качества полезные ископаемые глины, в том числе и бентонитового класса (таблица 1), пригодные для получения адсорбентов.

Важным свойством этих глин является их способность приобретать определенную степень дисперсности при гидратации и склонность к принудительному диспергированию под действием внешних нагрузок, что не свойственно большинству из рассмотренных минералов.

Анализируя данные таблицы, можно сделать вывод о достаточной ресурсной базе, высоком и необходимом качестве минеральных ископаемых, предполагаемых для использования в качестве адсорбентов. Причем глины принадлежат к числу важнейших неметаллических полезных ископаемых и используются в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства Республики Беларусь. Поэтому применение глин в качестве адсорбентов для нефти и нефтепродуктов еще больше расширит диапазон их использования и, как полагают авторы, возможно, составит конкуренцию существующим адсорбентам.

Таблица 1 – Основные сведения о месторождениях глинистых пород

Месторождение и его район	Мощность, м	Содержание частиц меньше 0,001 мм, %	Химический состав			Базовые запасы, тыс. м	Степень освоенности и сфера применения
			SiO ₂ /TiO ₂	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	CaO/MgO		
Пашуки Глубокский	0,8–6,8	29–80	53–83 /нет сведений	8,4–20,0 /2,4–6,6	0,9–7,2 /0,3–1,5	570	Ср/К
Целиново Поставский	4,9–13,0	39–81	50–58 /нет сведений	Нет сведений /5,1–6,9	5,6–5,8 /1,4–3,4	813	Нр/К
Гили Чашникский	0,5–13,0	22–79	55–57 /нет сведений	15–17 /6,0–6,4	6,8–7,4 /5,0	582	Нр/К
Голбица Поставский	2,6–24,0	14–74	54/нет сведений	18/7,4	4,6/2,8	11876	Ср/К, Ц
Заря Буда-Кошелевский	3,0–17,0	32–73	65–67 /нет сведений	Нет сведений/6,6–8,1	0,7–0,9 /0,5–0,8	5032	Рз/К
Еленец Буда-Кошелевский	0,5–17,0	22–72	69–72 /нет сведений	Нет сведений /3,0–6,4	0,5–1,1 /0,5–1,0	815	Нр/К
Первомайское	3,0	24–75	51–75	1,1–9,8	1,1–9,8	8296	Ср/Кр

Примечания: 1 Степень освоенности месторождений: Ср – неразрабатываемые (сырьевые базы); Рз – неразрабатываемые (резервные базы); Нр – неразрабатываемые (ненамеченные к освоению).
2 Сферы применения: К – кирпич; Кр – керамзит; Ц – цемент; КК – керамические камни.

2. Модифицирование адсорбентов.

Важной особенностью природных адсорбентов является возможность их модификации и активации с помощью различных методов обработки. Направленность этого процесса состоит в «расшатывании» микроструктуры адсорбента, увеличении его удельной поверхности, а также в создании новых активных центров. Кроме того, модифицирование поверхности и структуры является одним из важных направлений расширения областей применения, повышения селективности, регулирования структурных и физико-механических характеристик адсорбентов [1].

Поэтому широко используют модифицированные адсорбенты, для получения которых применяют один из следующих способов:

- обработку водой, растворами кислот, щелочей и неорганических солей;
- связывание гидроксильных групп хлорсиланами или другими веществами;
- нанесение нелетучих органических жидкостей;
- получение коллоидных систем;
- нанесение пыли адсорбента на инертный носитель.

Для модифицирования адсорбентов на основе бентонитовых глин наиболее широкое применение получила кислотная обработка, которая приводит к частичному разрушению глинистых минералов, что иллюстрируется уменьшением содержания полуторных оксидов в химическом составе образцов. Количество оксида кремния увеличивается до 75,20 %, свободного оксида кремния – до 19,20 %. Модифицирование кислотой приводит к разрушению кристаллической структуры глинистых минералов вследствие вымывания ионов алюминия, железа и магния, способствуя развитию поверхности. Удельная поверхность бентонита возрастает с 24 до 76 м²/г за счет формирования более мелкопористой структуры – средний радиус пор уменьшается с 59 до 33 нм.

Также для модифицирования адсорбентов используют диметилдихлорсилан, триметилхлорсилан и гексаметилдисилазан, которые вступают в реакцию с гидроксильными (силанольными) группами и обеспечивают гидрофобизацию поверхности.

В настоящее время широко используется модифицирование адсорбента для получения поверхности с более или менее одинаковыми адсорбционными свойствами. Поверхность обычных адсорбентов состоит из участков с различной активностью. На активных центрах вещество адсорбируется сильнее, десорбция затрудняется.

Модифицирование адсорбентов осуществляют также путем их диспергирования и нанесения тонким слоем на инертный носитель. Перед нанесением на твердый носитель к диспергированному адсорбенту следует добавлять очень малое количество склеивающего вещества, например силикона, для более прочной связи адсорбента с подложкой.

Необходимо отметить, что модифицирование адсорбентов представляет определенные сложности. Так, качественное модифицирование с получением однородного состава адсорбента возможно при полном контакте – смачивании модификатором, а развитая поверхность минерала требует и большого количества модификатора. В таких случаях прибегают либо к разбавлению модификатора с последующим его испарением, либо применяют органические растворители, что крайне нежелательно с точки зрения экологичности процесса. Кроме того, после модификации требуется дополнительное измельчение.

Экспериментальная часть

В ходе проведения исследовательской работы авторами предложен новый модификатор. Показана возможность применения для целей модификации – соапстоков жирных кислот, дешевого продукта отечественного происхождения, получаемого на жирокOMBинатах.

Выбор его обусловлен наличием в молекулах жирных кислот функциональной группы, способной взаимодействовать со структурными единицами порообразователя.

зующего минерала глины. Модификация глины мылками проводилась по классической схеме и состояла в следующем: приготовлении раствора мыл в толуоле в определенном количестве, который обеспечивал смачивание всего объема глины, высушивании глины при температуре не менее 115 °С до полного испарения толуола при периодическом перемешивании, содержание мыла в глине при этом составляло около 5 %. После модифицирования адсорбент дополнительно измельчался на планетарной мельнице. Дальнейшие лабораторные исследования показали, что такой модификатор обеспечивает необходимую степень гидрофобности адсорбента, позволяющую использовать его для удаления нефтяных загрязнений с водных поверхностей, а также повышает сродство материала к адсорбируемому веществу. Состав мыл представлен на рисунке 2.

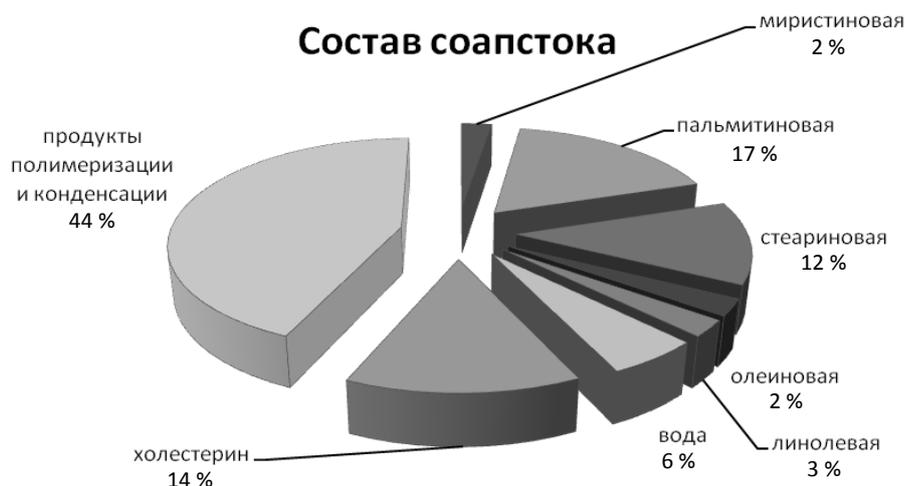


Рисунок 2 – Состав мыл

Новизной выполненной работы также явился технологический прием, позволяющий исключить применение органического растворителя. Так, применение планетарной мельницы для измельчения глины до модификации было использовано и совмещено с модификацией путем нанесения модификатора (промазывания) на стенки размольных стаканов. Так как при размоле происходит образование новых активных поверхностей вещества (увеличивается удельная поверхность), то и модификация происходила более полно и количество модификатора при тех же результатах процесса удалось уменьшить до 3 %. Дальнейшие лабораторные испытания полученного адсорбента подтвердили целесообразность использования выбранного модификатора и технологического процесса.

Заключение

Анализ литературных источников и патентов в области разработки адсорбентов на основе минералов, а также результаты проведенных экспериментов позволяют сделать вывод, что на территории Республики Беларусь существуют полезные ископаемые, пригодные для использования в качестве адсорбентов. Побочный продукт жирового производства (мыло) позволяет придать ископаемым глинам требуемые свойства, а найденный технологический прием и использование планетарной мельницы обеспечивает экономичность и экологичность разрабатываемого адсорбента.

Литература

- 1 Шапорина, М. Н. Использование природных минералов в природоохранной деятельности / М. Н. Шапорина // Природные минералы на службе здоровья человека : материалы науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Новосибирск, 2001. – С. 99–101.
- 2 Дубинин, М. М. Природные минеральные сорбенты / М. М. Дубинин. – Киев : Изд-во АН УССР, 1960. – С. 9–23.
- 3 Дубинин, М. М. Природные минеральные сорбенты / М. М. Дубинин. – М. : Наука, 1967. – С. 5–24.
- 4 Дубинин, М. М. Клиноптилолит / М. М. Дубинин, Н. С. Ложкова, Б. А. Онусдйтис. – Тбилиси : Мецниереба, 1977. – С. 5–11.
- 5 Isirikyan, A. A. Occurrence, properties and utilisation of natural zeolites / A. A. Isirikyan, M. M. Dubinin. – Budapest : Akademiai Kiado, 1988. – P. 553–564.
- 6 Тарасевич, Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю. И. Тарасевич. – Киев : Наукова думка, 1981. – С. 208.
- 7 Гидрофобный вспученный перлит / А. А. Пещенко [и др]. – Киев : Наукова думка, 1977. – С. 204.
- 8 Липкинд, Б. А. Физико-химические исследования природных сорбентов / Б. А. Липкинд, Ф. А. Слисаренко, В. А. Бурыйлов. – Саратов : Изд-во Саратов. пед. ин-та, 1968. – С. 75–127.
- 9 Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве / В. П. Петров [и др.]. – М. : Недра, 1976. – С. 105.
- 10 Каглер, М. Фильтрация пива / М. Каглер, Я. М. Воборский. – М. : Агропромиздат, 1986. – С. 280.
- 11 Мдивнишвили, О. М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов / О. М. Мдивнишвили. – Тбилиси : Мецниереба, 1983. – С. 268.
- 12 Лурье, А. А. Сорбенты и хроматографические носители / А. А. Лурье. – М. : Химия, 1972. – С. 320.

Поступила в редакцию 10.10.2012

S. N. Bobrusheva, M. M. Zhurov, L. O. Kashlach
**NEW RESULTS OF THE DEVELOPMENT OF DOMESTIC ADSORBENTS
FOR OIL AND PETROLEUM PRODUCTS**

The article presents the analyses of today's technologies for oil adsorbents and shows the possibility of production of not expensive absorbing materials for crude oil and oil products on the basis of home ingredients, which is especially important in Belarus with its highly developed oil pipework.