

*На правах рукописи*

**Мэжри Рами**

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА  
ГЛАУКОНИТА ДЛЯ СБОРА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Пермь – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий».

**Научный руководитель:** **Нифталиев Сабухи Илич-оглы**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Хацринов Алексей Ильич**  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский  
технологический университет», кафедра  
«Технологии неорганических веществ и материалов»,  
заведующий кафедрой

**Алехина Ольга Владимировна**  
кандидат химических наук,  
кафедра химии ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный  
университет имени Г.Р. Державина», доцент

**Ведущая организация:** Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Защита состоится «28» апреля 2021 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.02, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 345.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» ([www.pstu.ru](http://www.pstu.ru)).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д ПНИПУ.05.02,  
кандидат технических наук, доцент

Калинина Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Разливы нефти в воде и на суше относятся к наиболее тяжким, по своим последствиям, антропогенным экологическим катастрофам. Среди источников такого пагубного воздействия на окружающую среду и здоровье человека выделяют аварийные и несанкционированные сбросы нефти и нефтепродуктов. Перспективными и эффективными решениями для удаления нефтяных пленок с поверхностей считаются сорбционные технологии, которые предусматривают использование специальных нефтепоглощающих материалов.

В настоящее время при создании сорбентов для поглощения нефти используют различные неорганические и органические материалы, которые широко распространены в природе, а также отходы или побочные продукты крупнотоннажных производств. У каждой группы материалов есть свои преимущества и недостатки, поэтому при создании сорбентов, исходя из области их применения, часто приходится делать выбор, учитывая наиболее важные характеристики.

Природный минерал глауконит широко используется для рекультивации земель и при создании безопасных мест хранения промышленных и бытовых отходов. Он упрощает процесс утилизации и восстановления почвы и воды от различных загрязнений. Кроме того, добавление его в почву нормализует ее состав, структуру, кислотность и микрофлору.

Глауконит, в отличие от большинства природных органических сорбентов, негорюч и обладает меньшим водопоглощением. Другое его преимущество – широкое распространение в природе в различных геологических системах, следовательно, низкая стоимость.

Учитывая характеристики глауконита, такие как доступность, структура, химический состав и сорбционные свойства, его можно рассматривать как перспективный материал для производства новых композиционных нефтяных сорбентов.

Поэтому актуальными являются исследования глауконита, направленные на определение фракционного, фазового, химического составов, морфологии и размера частиц, сорбционной емкости, содержания воды, модификации и активации для улучшения его сорбционной способности и разработку технологической схемы получения гидрофобного порошкообразного и гранулированного сорбентов с магнитными свойствами, облегчающих процесс очищения водных и твердых (асфальт, бетон, кроме почвы) поверхностей, соответственно, от нефти и нефтепродуктов.

**Степень разработанности темы исследования.** Интерес к проблеме получения природных сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов, в том числе на основе глауконита, нашел свое отражение в многочисленных исследованиях российских и зарубежных авторов: С.А. Андронов, Т.З. Лыгина, Е.Е. Сироткина, Т.Ю. Телушкина, М.Л. Левченко, И.Н. Русинов, D. Mehta, M. Patowary, K. Pathak, K. Surender, Lu Thi Yen и другие. Однако проблема является по-прежнему актуальной.

**Цель работы** – научное обоснование и разработка технологических решений получения нефтяных сорбентов с заданными свойствами на основе природного минерала – глауконита.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определение оптимального размера частиц глауконита для установления возможности его использования при очистке воды от нефти и нефтепродуктов.

2. Выбор методов активации и модифицирования глауконита для улучшения его эксплуатационных характеристик.

3. Изучение физико-химических свойств (гидрофобность, плавучесть), сорбционных свойств сорбентов по отношению к воде, нефти и нефтепродуктам в зависимости от размера частиц глауконита, количества гидрофобного агента, температуры активации.

4. Исследование влияния высоты слоя нефти и нефтепродуктов на сорбцию нефти модифицированным глауконитом, определение оптимального количественного состава сорбента для удаления нефтяной пленки.

5. Изучение кинетики сорбции нефти и нефтепродуктов модифицированными сорбентами на основе глауконита.

6. Разработка технологической схемы получения порошкообразного и гранулированного сорбентов с магнитными свойствами на основе глауконита для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов.

#### **Научная новизна.**

1. Впервые установлены фазовые составы исходного, активированного (термически и химически) глауконитов. Определено, что при термической активации глауконита меняется его фазовый состав. Кристаллическая фаза  $\text{SiO}_2$  уменьшается, доля  $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9)(\text{OH})_3$  растет.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  появляется после термообработки ( $600^\circ\text{C}$ ) глауконита. После активации при  $1000^\circ\text{C}$  увеличивается доля  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и образуется новая фаза –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1%). Химическая активация глауконита  $\text{NaOH}$  уменьшает долю кристаллической фазы  $\text{SiO}_2$ , что обусловлено образованием силикатов. В образце глауконита, обработанного раствором соляной кислоты, отсутствует калий и железо (III) по сравнению с фазовым составом исходного глауконита.

2. Определено, что уменьшение водопоглощения в 1,3-1,6 раза происходит после термической активации глауконита, при этом поглощение нефти возрастает в 1,4 раза. Это обусловлено разрушением центров адсорбции, которые удерживают молекулы воды в структуре глауконита, из-за увеличения объема пор и образования новых трещин на его поверхности. Экспериментально установлено, что после термической активации доля кристаллической фазы  $\text{SiO}_2$  уменьшается, что приводит к изменению структуры глауконита.

3. Показано, что для придания магнитовосприимчивости и гидрофобных свойств синтезированным сорбентам, необходимо добавлять  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и стеариновую кислоту в

количестве 5%, что позволяет обеспечить максимальную плавучесть (более 90%) и высокий уровень очистки воды (>95%) при различной толщине нефтяной пленки.

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Определены параметры активации и модифицирования глауконита, в результате которых глауконит может использоваться как основа сорбента для сбора нефти и нефтепродуктов.

Установлено, что создание гранулированного сорбента на основе глауконита с помощью целлюлозного компонента повышает их сорбционную емкость в 1,2-2,2 раза и уменьшает время, необходимое для поглощения нефти.

Разработан гидрофобный сорбент на основе глауконита, позволяющий очищать водную и твердую (асфальт, бетон) поверхности от нефти и нефтепродуктов механически или с помощью магнитного поля с эффективностью более 90%.

Предложены технологические схемы получения гидрофобного магнитного сорбента на основе глауконита в гранулированном и порошкообразном видах для сбора нефти и нефтепродуктов с различных поверхностей.

Проведены предварительные испытания синтезированного гидрофобного сорбента на объектах Воронежской топливной компании для сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности.

**Методология и методы исследования.** Применялись как стандартные, общепринятые в исследовательской практике методы исследования, так и модифицированные, специальные с использованием пакета прикладных программ.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Целесообразность использования глауконита как основы для сорбционного материала при очистке водных и твердых поверхностей от нефти и нефтепродуктов.

2. Способы активации и модификации глауконита, влияющие на его нефтеемкость и водопоглощение.

3. Методика получения гидрофобного сорбента с учетом влияния гидрофобизации на сорбционные свойства, плавучесть сорбентов и их степень извлечения нефти и нефтепродуктов с поверхности воды.

4. Технологические основы создания гранулированного сорбента на основе глауконита с высокой сорбционной емкостью, предусматривающие модифицирование сорбента целлюлозосодержащим компонентом.

5. Аппаратурно-технологические схемы очистки нефти и нефтепродуктов с твердой (асфальт, бетон) и водной поверхностей.

**Апробация результатов.** Результаты работы докладывались на: LVII Отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2018 год (Воронеж, 2019), Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в

химической технологии» (Воронеж, 2019), XIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и научно-технический прогресс» (Губкин, 2020), VIII Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2020), IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2020).

**Достоверность результатов**, полученных в ходе проведенной работы, подтверждается использованием современных методов исследований, воспроизводимостью полученных результатов, которые не выходят за рамки допустимых погрешностей. Результаты и выводы научной работы не противоречат результатам, представленным в независимых источниках по рассматриваемой тематике.

**Личный вклад автора** заключается в постановке проблем научного исследования и их обосновании; в непосредственном личном участии автора работы во всех проведенных экспериментах по изучению глауконита, его свойств и характеристик; в выполнении автором обработки и интерпретации экспериментальных данных и зависимостей; в обобщении результатов исследования; в подготовке основных публикаций совместно с соавторами и организации апробации.

**Публикации.** По основным научным результатам диссертации было опубликовано 11 научных трудов, в том числе 1 статья в журнале, включенном в перечень ведущих рецензируемых научных изданий, и 3 в журналах, индексируемых в международных реферативных базах: Scopus, Chemical Abstract, GeoRef.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа изложена на 135 страницах печатного текста, состоит из введения, четырех глав, включающих 57 рисунков и 21 таблицу, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Список литературы содержит 104 наименования работ российских и зарубежных авторов.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, определены основные направления исследований, сформулированы цель и задачи диссертации, изложены научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** рассматриваются различные сорбенты для сбора нефти и их свойства, а также методы сбора и извлечения нефтепродуктов. Изучены сорбенты, используемые при обработке поверхностных вод: природные, углеродистые, синтетические, неорганические и промышленные отходы. Особое внимание уделяется изучению глауконита как сорбента нефти и нефтепродуктов и методам активации и модификации глауконита.

**Во второй главе** работы представлены основные методики исследования: определения морфологии глауконита, фракционного разделения состава, структуры и размеров частиц порошкового материала глауконита, химического состава анализируемых образцов, фазового состава глауконита, истинной плотности минерального порошка, средней плотности, пористости, измерение удельной поверхности, сорбционной емкости, водопоглощения и нефтеемкости, термической и химической активации и модификации глауконита, термогравиметрический анализ, синтез сорбентов с магнитными и гидрофобными свойствами на основе глауконита, исследование плавучести, синтез гранулированного и гранулированного магнитного сорбента на основе глауконита, статистическая обработка экспериментальных результатов.

Объектом исследования являлся глауконит Каринского месторождения Кунашакского района Челябинской области.

**В третьей главе** представлены результаты экспериментальных исследований структуры, размеров частиц и морфологии глауконита, сорбционной способности исходного и химически обработанного глауконита, описано влияние термической активации глауконита на его влаго- и нефтеемкость.

Размеры частиц глауконита колеблются от 0,045 до 0,25 мм. По фракционному составу частицы глауконита делятся на три группы.

Морфология глауконита разнообразна. В порошке глауконита, не подвергнутом механическому измельчению, были обнаружены частицы произвольной формы поверхности (неправильной, вытянутой, полукруглой) и правильной огранки. Установлено, что глауконит имеет неоднородную внутреннюю структуру. На микрофотографии видно, что поверхность глауконита неоднородна, неровна, шероховата, содержит микро-, мезо- и макропоры, полости, трещины.

Для изучения водопоглощения были взяты три образца с размером частиц 0,045–0,10 мм; 0,10–0,25 мм; более 0,25 мм и исходный глауконит. Фракция с размером зерна 0,045–0,10 мм сорбирует наибольшее количество воды. Разница в максимальном времени водонасыщения исходного глауконита и трех глауконитовых фракций объясняется тем фактом, что первичный глауконит является смесью всех фракций, имеет высокий процент песка, что затрудняет адсорбцию воды.

Результаты поглощения нефти и нефтепродуктов образцами глауконита в зависимости от времени контакта и размера частиц показаны на рисунке 1.

Образцы глауконита, обработанные NaCl и HCl, хуже поглощают нефть. Для глауконита, химически активированного NaOH, напротив, характерно большее поглощение нефти, что может быть связано с увеличением удельной поверхности и межслоевого расстояния в структуре. Сорбция нефти образцом глауконита, активированного соляной кислотой, незначительно

уменьшилась по сравнению с исходным глауконитом. Возможно, это связано с образованием  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в гелеобразном состоянии, что приводит к уменьшению числа активных центров.

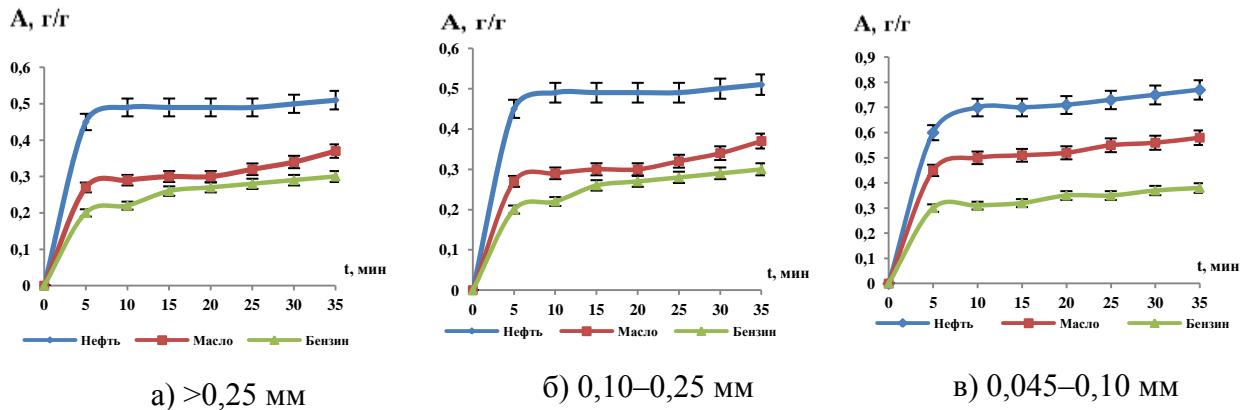


Рисунок 1 – Зависимость поглощения нефтепродуктов от времени контакта глауконита

Модифицирование глауконита раствором хлорида натрия не дало изменение фазового состава, т.е. не изменяет структуру минерала. Поглощение нефти данным образцом сопровождалось незначительным уменьшением, что может быть объяснено уменьшением набухаемости глауконита. Результаты рентгенофазового анализа образцов глауконита, подвергшихся химической обработке, представлены в таблице 1. Видно, что доля кристаллического  $\text{SiO}_2$  уменьшилась с 45 до 32% для образца, обработанного раствором  $\text{NaOH}$ , что, вероятно, связано с взаимодействием оксида с раствором щелочи с образованием силикатов. В приведенном фазовом составе (таблица 1) натрия отсутствует, очевидно,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  находится в аморфном или нанокристаллическом состоянии. Для образца глауконита, обработанного раствором соляной кислоты, наблюдается уменьшение  $\text{SiO}_2$  с 45 до 25%, а также отсутствие калия и железа (III) по сравнению с фазовым составом исходного глауконита (таблица 1).

Таблица 1– Фазовый состав химически активированного глауконита

Образец глауконита	Химическая формула	Доля кристаллической фазы, %
Обработанный HCl	$\text{SiO}_2$	25
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	<1
	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	74
Обработанный NaOH	$\text{SiO}_2$	32
	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	68

Вероятно, объясняется это тем, что при химической активации HCl происходит удаление обменных катионов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) и увеличение числа дефектов в кристаллической структуре глауконита.

Фракция с размером частиц 0,045–0,10 мм, характеризующаяся поглощением наибольшего количества воды, подверглась термической активации. На рисунке 2 видно, что обработка



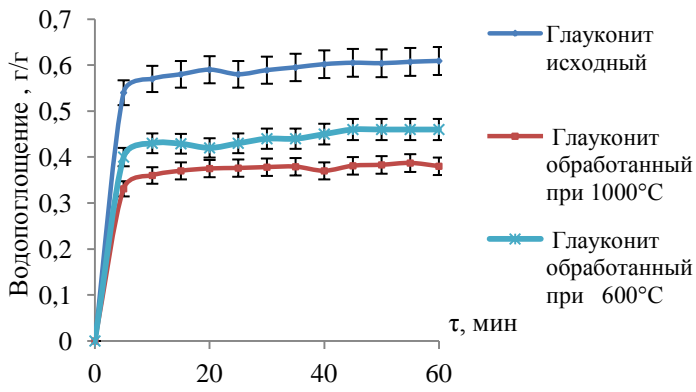


Рисунок 2 – Водопоглощение образцов глауконита

при 600°C снижает водопоглощение примерно в 1,3 раза, а при 1000°C – в 1,6 раза. Вероятно, это связано с разрушением адсорбционных центров, удерживающих молекулы воды в структуре глауконита.

На рисунке 3 видно, что поглощение нефти уменьшается после термической обработки глауконита при 600°C и увеличивается при 1000°C примерно в 1,4 раза.

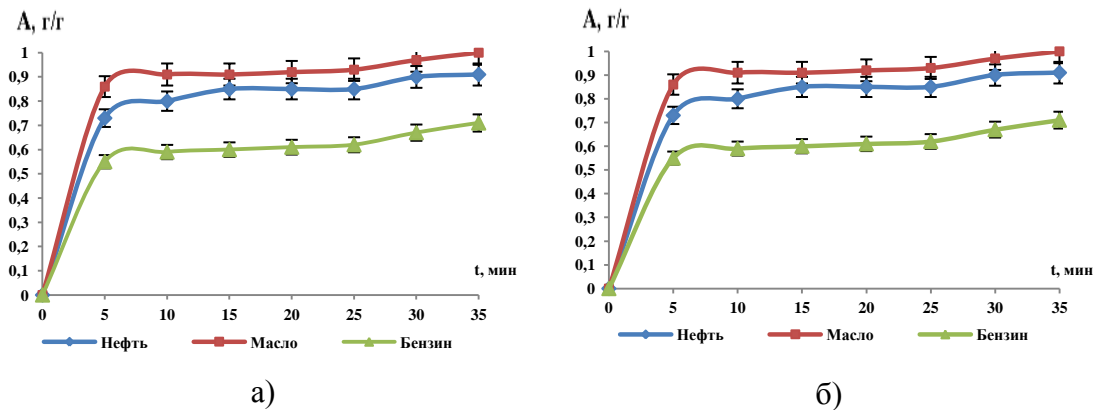


Рисунок 3 – Поглощение нефти и нефтепродуктов образцом глауконита, термоактивированным при: а) 600°C; б) 1000°C

Термическая активация глауконитовой фракции (0,045–0,10 мм) при 1000°C увеличивает объем пор в 1,1 раз (таблица 2). Появление таких дефектов на поверхности частиц ведет к увеличению сорбции нефти и нефтепродуктов глауконитом.

Таблица 2 – Характеристика исходного и термически активированного глауконита

Наименование образца	Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	Средний диаметр частиц, мкм	Абсолютное отклонение, %	Относительное отклонение, %	Пористость, %
Глауконит исходный (0,045-0,10 мм)	2,7	1,794	7257	3,1	4,1	± 0,1	33,80
Глауконит (0,045-0,10 мм), обожженный при 600°C	2,31	1,722	6399	4,1	6,3	± 0,1	25,45
Глауконит (0,045-0,10 мм), обожженный при 1000°C	2,62	1,587	3270	7,0	± 2,3	± 0,1	39,42

Проведенный анализ глауконита по его кристаллоструктурным характеристикам позволил определить качественный фазовый состав, характерный для образцов минерала, активированных при 400, 600 и 1000°C. Термическая активация глауконита меняет его фазовый состав. Как видно из таблицы 3, в результате термической активации образцов глауконита кристаллическая фаза SiO<sub>2</sub> уменьшается.

Таблица 3 – Фазовый состав термически активированного глауконита

Образец глауконита	Химическая формула	Доля кристаллической фазы, %
Обработанный при 400°C	SiO <sub>2</sub>	34
	K(Al <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>9</sub> )(OH) <sub>3</sub>	66
Обработанный при 600°C	SiO <sub>2</sub>	24
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
	K(Al <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>9</sub> )(OH) <sub>3</sub>	75
Обработанный при 1000°C	SiO <sub>2</sub>	23
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1

При нагревании SiO<sub>2</sub> взаимодействует с оксидами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>O. Это приводит к увеличению кристаллической фазы K(Al<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)(OH)<sub>3</sub>. Данный процесс может быть выражен следующим химическим уравнением реакции:  $4\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9)(\text{OH})_3$ .

При нагревании SiO<sub>2</sub> взаимодействует с оксидами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>O, что приводит к увеличению кристаллической фазы K(Al<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)(OH)<sub>3</sub>. Данный процесс может быть выражен следующим химическим уравнением реакции:  $4\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9)(\text{OH})_3$ .

Увеличение температуры до 1000 °C приводит к существенному росту доли кристаллической фазы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и образованию новой фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1 %). Можно предположить протекания реакции:

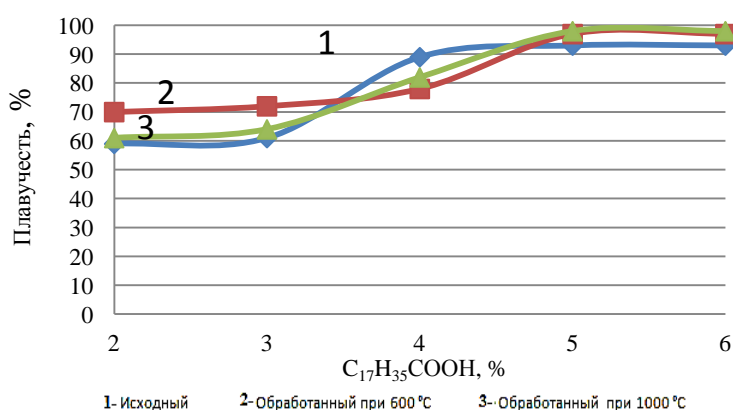


Рисунок 4 – Зависимость плавучести образцов глауконита от количества гидрофобизатора

Для определения влияния количества гидрофобного агента на плавучесть сорбентов добавляли стеариновую кислоту в количестве 2, 3, 4, 5 и 6% по отношению к массе глауконита (рисунок 4). Увеличение доли гидрофобного агента ведет к возрастанию плавучести сорбентов в следующем ряду:

глауконит при 100°C < глауконит, термически активированный при 1000°C < глауконит, обработанный при температуре 600°C.

При массовой доле гидрофобного агента 5% отмечаются наименьшие потери массы у всех трех гидрофобных сорбентов, но для сорбента, термически активированного при 600°C, этот показатель лучший. Исследование плавучести полученных гидрофобных сорбентов через 92 часа контакта с водой представлены на рисунке 4.

Для определения гидрофобности были выбраны сорбенты, модифицированные стеариновой кислотой, массовая доля которой составляла 5%. Нанесенная на поверхность образцов жидкость не растекается и сохраняет форму капли (рисунок 5).



Рисунок 5 – Краевой угол смачивания гидрофобных сорбентов: а) глауконит; б) глауконит, термически активированный при 600°C; в) глауконит, термически активированный при 1000°C

Краевой угол смачивания для всех сорбентов больше 90°. Это предотвращает взаимодействие молекул воды с поверхностью сорбента.

При изготовлении ферромагнитного сорбента добавляли  $Fe_2O_3$  в количестве 5 масс. %, это обусловлено тем, что магнитное поле при меньшем содержании оксида железа не действует. Сорбенты со связанной нефтью и маслом удаляли с водной поверхности неодимовым магнитом. Максимальный уровень очистки воды был достигнут при толщине нефтяного и масляного загрязнения 0,5 мм и составил более 90%. Лучшие результаты очистки показал гидрофобный сорбент массой 1,25 г, термически активированный при 400°C. Степень извлечения по нефти составила 99%, а по маслу 98%. (таблица 4).

Таблица 4 – Степень извлечения нефти и нефтепродуктов с водной поверхности

Сорбент	Количество разлива нефти, г	Масса сорбента, г	Количество поглощенной нефти, г	Е, %	Количество разлива масла, г	Количество поглощенного масла, г	Е, %
Фракция глауконита (0,045-0,1 мм) + 5% $F_2O_3$ + 5% стеариновая кислота	0,496	1,00	0,350	70,56	0,621	0,501	80,50
		1,25	0,437	88,00		0,578	93,07
		1,50	0,482	97,17		0,600	98,00
Фракция глауконита (0,045-0,1 мм) + 5% $F_2O_3$ , обработанного при температуре 400°C + 5% стеариновая кислота	0,496	1,00	0,460	93,00	0,621	0,590	95,00
		1,25	0,492	99,00		0,609	98,00
Фракция глауконита (0,045-0,1 мм), обработанного при температуре 1000°C + 5% $F_2O_3$ + 5% стеариновая кислота	0,496	1,00	0,417	84,07	0,621	0,556	89,00
		1,25	0,489	98,58		0,603	97,10

Увеличение массы сорбента увеличивает степень извлечения. Лучшие результаты очистки показал гидрофобный сорбент массой 1,25 г, термически активированный при 400°C. Степень извлечения по нефти составила 99%, а по маслу – 98%.

Проведенный рентгенофазовый анализ гидрофобного ферромагнитного порошкообразного сорбента позволил установить, что добавление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и стеариновой кислоты способствует образованию новых кристаллических фаз у гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ ,  $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9)(\text{OH})_3$  (таблица 5). Сравнивая с данными, полученными при проведении рентгенофазового анализа исходного глауконита, видно, что доля кристаллической фазы  $\text{SiO}_2$  уменьшилась: было – 45%, стало – 18%. Данный процесс может быть выражен следующим химическим уравнением реакции:  $\text{CaO} + \text{FeO} + 2\text{SiO}_2 = \text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ .

Таблица 5 – Фазовый состав гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита

Тип сорбента	Химическая формула	Доля кристаллической фазы, %
Гидрофобный ферромагнитный	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	12
	$\text{SiO}_2$	18
	$\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	5
	$\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9)(\text{OH})_3$	65

Получены гранулированные ферромагнитные сорбенты путем модифицирования натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы с содержанием 5 масс. %. Лучшие показатели сорбции по нефтепродуктам наблюдались для сорбента, термически активированного при температуре 400°C (рисунок 6).

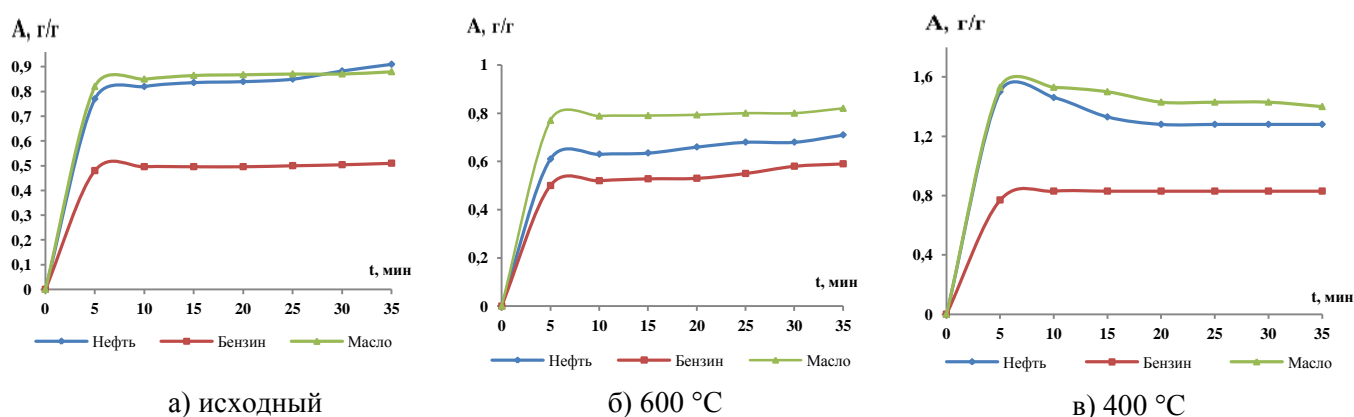


Рисунок 6 – Зависимость поглощения нефтепродуктов от времени контакта образцов глауконита, обработанных Na-КМЦ.

Нами был определен фазовый состав гранулированного ферромагнитного сорбента на основе глауконита методом рентгенофазового анализа. Был выделен 3 кристаллические фазы:  $\text{SiO}_2$  – 29%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3%,  $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9)(\text{OH})_3$  – 68%. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  минимально.

**Четвертая глава** посвящена описанию технологических схем получения сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов на основе глауконита.

Производство гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды осуществляют по схеме, представленной на рисунке 7. Исходное сырье – глауконит – подают на вибросита для классификации. Фракция с размером частиц более 0,1 мм направляется на измельчение в молотковую дробилку (МД), с размером менее 0,045 мм – на переработку. После классификации и дробления, глауконит (фракция 0,045–0,1 мм) направляется в шнековый смеситель (Ш), где смешивается с магнитной добавкой  $Fe_2O_3$ , поступающей из емкости (Е1). Далее осуществляют процесс термической активации в прокалочной печи при  $t = 400^\circ C$  в течение 2 часов. Активированный глауконит с магнитной добавкой охлаждают вентилятором (В) до комнатной температуры для дальнейшего направления в шнек-нагреватель (ШН), снабженный рубашкой для поддержания заданной температуры. В шнековый нагреватель (ШН) подают стеариновую кислоту в количестве 5% из емкости (Е2) и осуществляют процесс гидрофобизации сорбента при  $t = 69-70^\circ C$ . Стеариновая кислота плавится и при перемешивании равномерно покрывает поверхность частиц сорбента. Готовый гидрофобный сорбент с магнитными свойствами отправляется на упаковку (У).

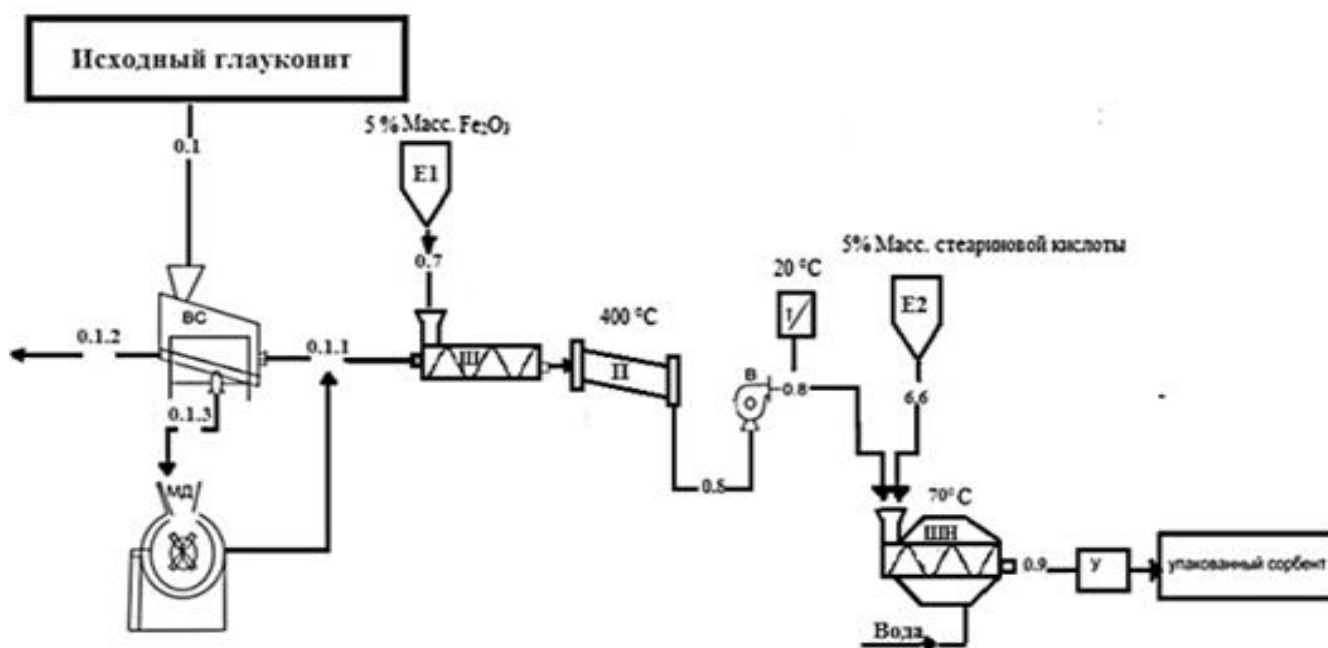


Рисунок 7 – Технологическая схема получения гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды

Производство гранулированного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов на твердой поверхности осуществлялось по схеме, представленной на рисунке 8. Сырье (глауконит) вводится в вибросито для классификации. Фракция с размером частиц более 0,1 мм направляется на измельчение в молотковую дробилку (МД), а фракция с размером частиц менее 0,045 мм подлежит переработке. После классификации и измельчения

глауконита фракция 0,045–0,1 мм направляется в шнековый смеситель (Ш), где происходит смешивание глауконитового материала с магнитной добавкой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  из емкости (Е1). Затем проводится процесс термической активации в прокалочной печи при  $t=400^\circ\text{C}$  в течение 2 часов.

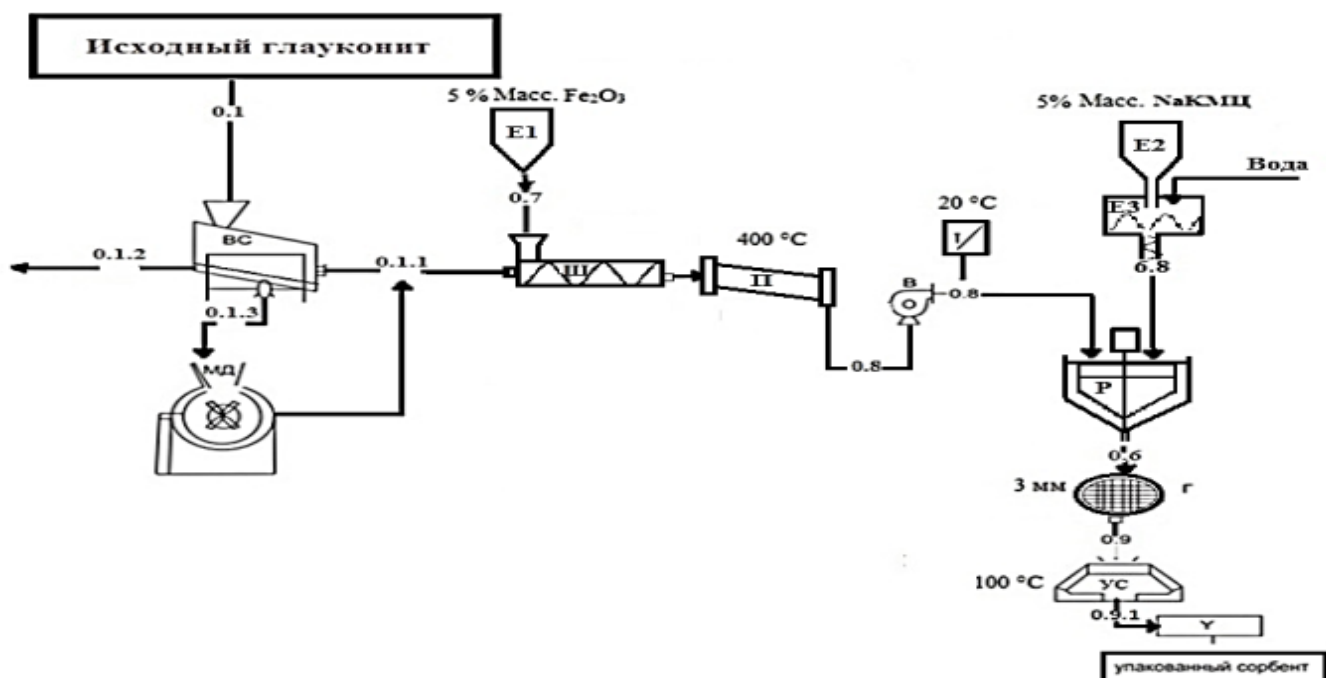


Рисунок 8 – Технологическая схема получения гранулированного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов на твердой поверхности

Глауконит, активированный магнитной добавкой, охлаждается вентилятором (В). Целлюлозный компонент подается из емкости (Е2) в емкость со шнеком (Е3) для смешивания с водой и для растворения и затем направляется для смешивания с активированным ферромагнитным глауконитом в реактор с мешалкой (Р). Полученное вещество пропускали через гранулятор (Г) диаметром 3 мм. Следовательно, гранулированная форма сорбента была получена в сушильной установке (УС). Готовый гранулированный сорбент с магнитными свойствами отправляется на упаковку.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что разные фракции глауконита имеют поры неодинаковой величины, что является причиной неравномерного поглощения нефти и нефтепродуктов – адсорбционные свойства зависят от размера зерен глауконита, как и его гидратационная способность. Фракция глауконита 0,045–0,1 мм имеет наибольшее значение водо- и нефтепоглощения, поэтому после модификаций может рекомендоваться для очистки водной поверхности от нефтепродуктов.

2. Впервые определен фазовый состав исходного, активированного (термически и химически) глауконитов. При термической активации глауконита меняется его фазовый состав. Термическая активация глауконитовых образцов уменьшает долю кристаллической фазы  $\text{SiO}_2$  при температуре  $400^\circ\text{C}$  в 1,32; при  $600^\circ\text{C}$  в 1,88 раза и при  $1000^\circ\text{C}$  в 1,95 раза. Активация при  $600^\circ\text{C}$  приводит к появлению кристаллической фазы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , доля которой резко возрастает в результате активации

при 1000°C при одновременном образовании новой фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Данный сорбент характеризуется высокими значениями поглощения нефти и нефтепродуктов по сравнению с исходным глауконитом.

3. Установлено, что для достижения максимальной плавучести требуется гидрофобизатор стеариновая кислота (5% масс.). На поверхности гидрофобного глауконитового сорбента вода образует тупой контактный угол в виде шариков. Угол контакта для всех сорбентов – 125°.

4. Достигается высокий уровень очистки воды от нефти и нефтепродуктов – более 90% при использовании гидрофобных магнитных сорбентов на основе глауконита, модифицированных стеариновой кислотой (5% масс.) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% масс.), полученных в процессе термической активации при 400°C и 1000°C. Определено, что максимальная сорбционная емкость наблюдается при толщине нефтяной пленки 1,5 мм, но максимальная степень извлечения нефти и нефтепродуктов с помощью магнитного поля – при толщине пленки 0,5 мм.

5. После кинетических исследований процесса сорбции выявлено, что при использовании гидрофобных сорбентов поглощение нефти и нефтепродуктов происходит в течение 5-15 минут. Максимальная скорость нефтепоглощения наблюдалась в первые 5 минут, затем скорость уменьшается в 3-5 раз. Лучшей сорбционной характеристикой обладает гидрофобный ферромагнитный сорбент, обработанный при 400°C.

Модификация сорбентов на основе глауконита с целлюлозным компонентом увеличивает их сорбционную емкость в 1,2–2,2 раза. После нанесения капли нефти на гранулированный сорбент полное ее поглощение происходит в течение 2-5 минут при перемешивании. Наилучшие показатели сорбции по нефти и нефтепродуктам наблюдались у гранулированного сорбента, термически активированного при 400°C, модифицированного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

6. Разработаны технологические схемы получения глауконитовых нефтяных сорбентов с заданными эксплуатационными свойствами, указаны параметры процессов производства.

## **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Работы, опубликованные в ведущих рецензируемых научных изданиях, и в изданиях, приравненных к ним:**

1. Нифталиев С.И. Исследование состояния воды в химически обработанных образцах глауконита методом термического анализа / С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, Р. Мэжри, И.А. Саранов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2018. – Т. 18. – № 4. – С. 598-605 (**Chemical Abstracts**).

2. Нифталиев С.И. Влияние термической активации глауконита на его влаго- и нефтеемкость / С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, Н.Я. Мокшина, Р. Мэжри, И.А. Саранов // Экология и промышленность России. – 2019. – Т. 23. – №7. – С. 42-47 (**Scopus, GeoRef**).

3. Перегудов Ю.С. Сорбенты на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов / Ю.С. Перегудов, Р. Мэжри, Е.М. Горбунова, С.И. Нифталиев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2020. – Т. 22. – №2. – С. 87-95 (**Chemical Abstracts, Scopus**).

4. Мэжри Р. Технология получения модифицированных нефтесорбентов / Р. Мэжри, Ю.С. Перегудов, Е.М. Горбунова // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2020. – Т. 82. – № 4. – С. 244–253.

**Прочие работы по теме диссертации:**

5. Влияние термической активации на сорбционные свойства глауконита / С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, Р. Мэжри // Материалы LVII Отчет. науч. конф. преп. и науч. сотр. ВГУИТ за 2018 год. Часть 1. – Воронеж, 2019. – С. 115.

6. Влияние структурных характеристик состояния поверхности на адсорбционные свойства сорбентов на основе глауконита / С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, Р. Мэжри // Материалы Всерос. конф. с междунар. участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии». – Воронеж, 2019. – С. 137-138.

7. Сорбция нефти и нефтепродуктов термически активированным глауконитом / С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, Р. Мэжри // Материалы Всерос. конф. с междунар. участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии». – Воронеж, 2019. – С. 354-355.

8. Создание гидрофобного сорбента для сбора нефти с водной поверхности / Р. Мэжри // Сборник докладов XIII Междунар. науч.-практич. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и научно-технический прогресс» Том 1. – Губкин, Старый Оскол, 2020. – С. 405.

9. Гранулированный нефтесорбент на основе глауконита с магнитными свойствами / С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, Р. Мэжри // Материалы VIII Всерос. конф. «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». – Чебоксары, 2020. – С. 62.

10. Ферромагнитный сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов на основе глауконита / Р. Мэжри, Ю.С. Перегудов, С.И. Нифталиев // Материалы IV Всерос. молодежной науч. конф. с междунар. участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» Часть 1. – Улан-Удэ, 2020. – С. 123-124.

11. Кинетические характеристики сорбции нефти на гидрофобном сорбенте / Р. Мэжри, Ю.С. Перегудов, С.И. Нифталиев / Материалы IV Всерос. молодежной науч. конф. с междунар. участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» Часть 1. – Улан-Удэ, 2020. – С. 53.