

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

На правах рукописи

Мэжри Рами

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

05.17.01 – Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор
химических наук, профессор
Нифталиев С. И.

Пермь – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1 Разлив нефти на водной и земной поверхностях.....	12
1.2 Виды природных сорбентов.....	14
1.2.1 Природные сорбенты с кристаллической структурой.....	18
1.2.2 Природные сорбенты с аморфной гелево-пористой структурой.....	22
1.3 Свойства сорбентов для сбора нефти.....	25
1.4 Новые сорбенты для сбора нефти.....	30
1.5 Магнитный сорбент для сбора нефти.....	34
1.6 Распространение глауконитовых пород в России.....	35
1.7 Глауконит как сорбент нефтепродуктов.....	37
1.8 Методы активации и модификации глауконита.....	40
Выводы по главе 1.....	46
2. ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	47
2.1 Характеристика исследуемых материалов.....	47
2.2 Методика и приборы для исследования характеристик глауконита.....	48
2.2.1 Исследование морфологии глауконита.....	48
2.2.2 Методика фракционного разделения состава глауконита.....	48
2.2.3 Определение размеров гранул минерала.....	48
2.2.4 Методика определения химического состава анализируемых образцов.....	51
2.2.5 Определение фазового состава глауконита.....	51
2.2.6 Определение истинной плотности минерального порошка.....	52
2.2.7 Определение средней плотности.....	54
2.2.8 Определение пористости.....	55

2.2.9 Измерение удельной поверхности	55
2.3 Обработка, активация и модификация глауконита	56
2.3.1 Термическая активация глауконита	56
2.3.2 Способы химической обработки глауконита.....	56
2.4 Методы определения сорбционной емкости глауконита	57
2.4.1 Метод определения водопоглощения	57
2.4.2 Определение нефтеемкости сорбента.....	57
2.5 Метод термогравиметрического анализа	58
2.6 Синтез сорбентов с магнитными и гидрофобными свойствами на основе глауконита.....	59
2.6.1 Синтез магнитных сорбентов	59
2.6.2 Синтез гидрофобных сорбентов.....	59
2.6.3 Метод определения плавучести сорбента	59
2.6.4 Способ определения сорбционной емкости нефти и нефтепродуктов у гидрофобных и гидрофобных магнитных сорбентов на поверхности воды	60
2.7 Синтез гранулированного и гранулированного магнитного сорбента на основе глауконита	60
2.8 Статистическая обработка экспериментальных результатов.....	61
Выводы по главе 2.....	62
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ГЛАУКОНИТА	63
3.1 Исследования структуры, размеров частиц и морфологии порошкового материала	63
3.2 Химический состав глауконита.....	65
3.2.1 Фазовый состав глауконита	67
3.3 Исследование сорбционной способности глауконита	68

3.3.1	Исследования водопоглощения.....	68
3.3.2	Исследования поглощения нефти и нефтепродуктов	69
3.4	Изучение сорбционной способности химически обработанного глауконита	71
3.4.1	Влияние химической обработки глауконита на адсорбцию нефти	71
3.4.2	Рентгенофазовый анализ химически активированного глауконита.....	72
3.4.3	Исследование состояния воды в химически обработанных образцах глауконита методом термического анализа	74
3.5	Влияние термической активации глауконита на его влаго- и нефтеемкость ..	79
3.5.1	Влияние термической активации глауконита на его водопоглощение....	79
3.5.2	Исследование состояния воды в термически обработанных образцах глауконита методом термического анализа	79
3.5.3	Нефтеемкость обожженного глауконита.....	81
3.5.4	Состояние поверхности обожженного глауконита	82
3.5.5	Рентгенофазовый анализ термически активированного глауконита	84
3.6	Гидрофобизация	86
3.6.1	Влияние гидрофобизации на плавучесть сорбента	86
3.6.2	Влияние гидрофобизации на поверхность глауконита	89
3.6.3	Влияние гидрофобизации на сорбционную способность на твердой поверхности	91
3.6.4	Влияние гидрофобизации на сорбционную способность нефти и нефтепродуктов на поверхности воды при механическом извлечении	92
3.7	Гидрофобный магнитный сорбент глауконит.....	96
3.7.1	Рентгенофазовый анализ гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита.....	103
3.8	Гранулированные ферромагнитные сорбенты на основе глауконита.....	104
3.9	Расчет стоимости разработанных сорбентов	108

3.10 Сравнение нового гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита и других известных магнитных сорбентов	109
Выводы по главе 3.....	112
4. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СБОРА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ГЛАУКОНИТА.....	114
4.1 Технологическая схема получения гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды	114
4.2 Технологическая схема получения гранулированного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов на твердой поверхности.	116
4.3 Технические рекомендации по применению гидрофобного ферромагнитного сорбента и гранулированного ферромагнитного сорбента на основе глауконита при сборе нефтяных загрязнений	118
Выводы по главе 4.....	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	123
ПРИЛОЖЕНИЕ	136

ВВЕДЕНИЕ

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 SiO_2 уменьшается, доля $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9)(\text{OH})_3$ растет. Fe_2O_3 появляется после термообработки (600°C) глауконита. После активации при 1000°C увеличивается доля Fe_2O_3 и образуется новая фаза – Fe_3O_4 (1%). Химическая активация глауконита NaOH уменьшает долю кристаллической фазы 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 SiO_2 уменьшается, что приводит к изменению структуры глауконита.

3. Показано, что для придания магнитовосприимчивости и гидрофобных свойств синтезированным сорбентам, необходимо добавлять Fe_2O_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.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Разлив нефти на водной и твердой поверхностях

Разливы нефти, газовые факелы, стоки и сбросы отходов в окружающую среду оказывают неоспоримое пагубное влияние на природу и здоровье людей на местном уровне и на всю экосистему в целом.

Разлив нефти может произойти на береговых или морских участках, где добывается сырая нефть и природный газ. Утечка топлива из нефтехимических производств, повреждение нефтепроводов могут привести к проникновению загрязнений в почву, грунт и подземные воды, а в дальнейшем поверхностные или ливневые воды могут перенести загрязняющие вещества и в реки. Загрязнение почвы нефтью и нефтепродуктами приводит к снижению или даже полной потере плодородности земель [46].

Нефть, разлитая в море, является серьезным загрязнением в глобальном масштабе, так как нефтепродукты являются высокотоксичными веществами [74]. Пятая часть добычи приходится на морские месторождения, чаще всего аварии происходят при добыче и транспортировке углеводородов [61]. Подсчитано, что в результате деятельности человека в океан попадает шесть миллионов тонн нефти в год, что является основной причиной загрязнения океана. Отмечается, что от 5 до 15 миллионов тонн нефти попадает в океаны каждый год и что одна тонна может покрывать приблизительно 12 квадратных километров, поэтому океаны почти постоянно загрязнены пленкой углеводородов [81]. Такие загрязнения оказывают пагубное воздействие на живые ресурсы и снижают фотосинтетическую активность водорослей и фитопланктона.

В научной литературе отмечается, что разливы нефти и нефтепродуктов, происходящие на водных объектах (в морях, океанах, озерах, реках), представляют собой сложный процесс [27]. Нефть находится в осадочной оболочке Земли и в настоящее время считается одним из важнейших полезных ископаемых. Каждый год добываются, перевозятся и перерабатываются миллиарды тонн нефти, что, безусловно, сопровождается большими утечками,

выбросами, происходящими из-за аварий. Нефть, пребывая в естественном, природном виде, при попадании на земную поверхность оказывает огромный ущерб современной экологии [90]. Сообщается, что в акватории нефть и нефтепродукты могут находиться в разном состоянии, например, в виде пленки, взвешенных капель, капель, которые прилипли к берегам водоема или к его дну. Часто встречающимися и опасными являются нефтяные пленки на водной поверхности [26].

Существуют различные методы ликвидации нефти и нефтепродуктов с водной поверхности [55, 56].

1. Ручной метод используется при устранении нефтяных загрязнений с береговой кромки, почвы или отмели. Очистка может осуществляться путем счерпывания при использовании ведер, лопат или сетей.

2. Термический метод, который основывается на сжигании слоя разлившейся нефти, считается старейшим способом очистки поверхности воды, однако имеет ряд негативных последствий: процесс выжигания нефти сопровождается образованием облаков сажи и иных высокотоксичных соединений, что может повлечь за собой значительные загрязнения воздуха. Также отмечается, что названный метод эффективен, если толщина нефтяной пленки больше 3 мм, но все равно способ сжигания не гарантирует полной очистки водной поверхности.

3. Физико-химический метод включает обработку загрязненной поверхности химическими реагентами: диспергирование нефтехимпродуктов в воде, а также перевод нефтепродуктов в эмульсионное состояние. Использование диспергаторов, или поверхностно активных веществ, которые могут стягивать очень тонкие пленки нефти в капли крупного размера, требует определенных условий: глубина более 10 м, температура воды – меньше 5°C, температура воздуха – менее 10°C. Недостаток метода – токсичность применяемых веществ [78].

4. Микробиологический метод, который подразумевает микробиологическое разложение нефтепродуктов бактериями, используется

нечасто. Это связано с плохой биоразлагаемостью нефти, а также с тем, что процесс разложения может затягиваться на срок до полугода [31]. В настоящее время микробиологический метод применяется в совокупности с механическим и физико-химическим методами, толщина пленки при этом должна быть не меньше, чем 0,1 мм.

5. Механические методы сбора нефти с водной поверхности являются одними из самых эффективных. Сбор нефти и нефтепродуктов может производиться при помощи сорбентов или различных нефтесборщиков. В настоящее время науке известно множество нефтяных сорбентов разных типов: неорганические, природные органические и органоминеральные, синтетические [67]. Главной причиной, препятствующей применению сорбентов, является их слишком высокая цена [25].

Сорбенты, изготовленные на основе природных материалов, например, глауконита, торфа, мха и др., являются самыми безопасными, не оказывающими пагубного действия на окружающую среду, имеют приемлемые цены.

1.2 Виды природных сорбентов

В современном мире остро встает вопрос о защите окружающей среды от различных загрязнений. Для ликвидации последствий разливов нефти и нефтепродуктов чаще всего стараются использовать недорогие и эффективные методы. Многие исследователи сходятся во мнении, что для решения экологической проблемы, связанной с разливами нефти на водных и земных поверхностях, эффективнее всего использовать сорбенты. Благодаря сорбентам, в процессе сбора нефти, достигается максимально возможное соприкосновение загрязненной нефтью поверхности и поверхности частиц сорбционного материала [34].

Сорбент представляет собой жидкое вещество или твердое тело, способное к выборочному поглощению (сорбции) из окружающей среды паров, газообразных или растворенных веществ.

Современной науке известно большое число разнообразных видов сорбентов, предназначенных для ликвидации разливов нефти, но нам представляется возможным выделить следующую классификацию.

По форме можно выделить такие виды сорбентов [60]:

- рассыпной (отдельные частицы) – несвязанный сорбент, который применяют при устранении незначительных нефтяных разливов на земной поверхности, что связано с затруднительным контролем их нанесения и сбора;

- сорбент, заключенный в сетчатый материал (подушечки), несложно разворачивать, он легче поддается контролю, также сбор такого сорбента является менее проблематичным по сравнению с материалом в связанном виде. Нефтепоглощающие продукты, находящиеся в оболочке, различаются формой и объемом. Чаще всего их производят из широкодоступных органических и неорганических природных материалов;

- сорбент в виде разрыхленных волокон (форма петли или трала) дает возможность сбора нефти и нефтепродуктов при помощи сочетания процессов адгезии к большой площади поверхности и когезии внутри самой нефти. Отмечается, что чаще всего названный сорбционный материал получают из полипропиленовых лент, которые прикрепляются друг к другу таким образом, что образуют сорбирующие ловушки.

По агрегатному состоянию сорбенты делятся на **жидкие и твердые**.

Жидкие сорбенты, которые также называют абсорбентами, служат для удаления влаги (паров воды) из природных и нефтяных газов или газовых смесей. Жидкие поглотители должны соответствовать целому ряду предъявляемых к ним требований. Например, подобные абсорбенты должны хорошо растворяться в воде, иметь низкую стоимость, не должны образовывать в больших количествах в процессе их использования пену или эмульсии. Необходимо, чтобы жидкие сорбенты были способны восстанавливаться. Исследователи отмечают, что многими из названных характеристик обладают, прежде всего, диэтиленгликоли (ДЭГ) и триэтиленгликоли (ТЭГ), в меньшей мере подходящим жидким поглотителем считается меремоноэтиленгликоль (МЭГ) [80].

Твердые сорбенты включают в себя 3 вида:

- порошкообразные;
- гранулированные;
- волокнистые.

Важнейшими сильными сторонами волокнистого сорбента считаются:

- способность таких поглотителей легко и достаточно быстро регенерироваться, что дает возможность их вторичного использования, что также является важным обстоятельством для многих промышленных областей применения;

- хорошая впитываемость (что, вероятно, связано с высокой удельной поверхностью и большей доступностью функциональных групп);

- высокие кинетические показатели сорбции (скорость поглощения) [80].

Также сорбенты делятся на **органические и неорганические**. Сорбенты, изготовленные из неорганических материалов, например, диатомита, цеолитов и др., обладают малой нефтеемкостью, гидрофильностью (нельзя применять на водной поверхности).

Для их использования необходимо дополнительное модифицирование. Неорганические сорбенты трудно утилизировать, а также они не способны удерживать легкие фракции нефтепродуктов (например, бензин, керосин, дизельное топливо).

Сорбенты могут быть **природными и синтетическими**. Синтетические сорбенты, с одной стороны, имеют высокую поглотительную способность, но, с другой стороны, их использование требует больших материальных затрат. Утилизация таких сорбентов проблематична из-за высокой токсичности продуктов горения [80, 69].

Считаем, что природные сорбенты наиболее востребованы в химической промышленности, поскольку они не наносят вред природе. Природные минералы, а также осадочные горные породы широко используются в процессах водоочистки, сорбции катионов тяжелых металлов, каталитических процессах синтеза органических соединений и т. д. Как известно, природные сорбенты

имеют развитую удельную пористость и хорошую способность к адсорбированию, что обусловлено небольшим объемным весом и значительной естественной пористостью. Поэтому природные сорбенты активно используются в промышленности.

Влажность материала влияет на объемный вес природных сорбентов. Максимально возможный объемный вес для природных сорбентов составляет не более $1,5 \text{ г/см}^3$, для хороших сорбентов – $0,5 \text{ г/см}^3$.

Истинный удельный вес, которым обладают природные сорбенты, зависит от природы минеральных и органических составляющих того или иного материала. Значения истинного удельного веса названных сорбентов располагаются в промежутке от $1,6$ до $2,7 \text{ г/см}^3$.

В зависимости от особенностей кристаллической структуры и того, как проявляются адсорбционные и другие свойства, природные сорбенты разграничиваются на:

- сорбенты на основе минералов с кристаллической структурой;
- сорбенты, имеющие аморфную гелево-пористую структуру [22].

Классификация минеральных сорбентов:

- 1) минералы, имеющие поверхностно-активные свойства и слоистую структуру;
- 2) минералы, такие как палыгорскиты, цеолиты, бентониты, обладающие свойствами ионообменников [22].

Сорбционная емкость является важной характеристикой сорбента, определяется пористостью. Может меняться на уровне молекулярного сита от ультрапористости до макропористости (таблица 1).

Таблица 1 – Примеры сорбентов

№ п/п	Минерал	пористость
1	Палыгорскит	Ультрапористые
2	Цеолит	Ультрапористые
3	Диатомит	Макропористые
4	Перлит	Макропористые

На приведенной диаграмме (рисунок 1) представлен ряд сорбентов в порядке уменьшения сорбционной способности по отношению к нефтепродуктам.



Рисунок 1 – Сорбционная способность минералов

Природные сорбенты активно используются в качестве сырья в сфере охраны природы. Природные сорбенты представляют собой однородную смесь частиц составляющих их минералов [22].

1.2.1 Природные сорбенты с кристаллической структурой

Природные сорбенты, обладающие кристаллической структурой, включают в себя цеолиты, глаукониты, бентонитовые и палыгорскитовые глины, вермикулит.

Природные цеолиты – это группа минералов, которые обладают исключительными характеристиками. В природе они могут быть в виде гидротермальных или осадочных геологических образований. В различных областях промышленности стали широко распространенными искусственно синтезируемые цеолиты с заданными свойствами. Интерес к природным цеолитам вызван тем, что их разработка требует относительно небольших материальных затрат, удачным соотношением химических элементов их состава [30].

Цеолитами называют эффузивно-осадочную кристаллическую породу светлого окраса. Цеолиты – водные алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов [22]. В качестве катионов в них содержатся K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{2+} , Ba^{2+} и другие элементы I и II групп. Известна обобщенная химическая формула цеолита [30].

Цеолит характеризуется высокой поглотительной способностью. В структуре данного природного материала обнаруживаются пустоты, которые заполнены молекулами воды и ионами крупного размера, они беспрепятственно движутся, что приводит к ионному обмену и обратимой дегидратации. Благодаря тому, что в структуре камня есть каналы и пустоты, его можно применять как сорбент. Природные цеолиты приобретают свойства сорбентов после процедуры обезвоживания при помощи нагревания. Удалив жидкость из цеолита, его поры впоследствии можно снова заполнить водой или иным веществом, поэтому цеолиты используются для осушки и разделения веществ [21].

По виду кристаллической решетки цеолиты делятся на волокнистые, листоватые (или пластинчатые) и изометрические.

При термической обработке цеолитов (до $700^{\circ}C$) происходит повышение их сорбционных качеств за счет увеличения удельной поверхности. Отмечается, чтобы создать сорбенты на основе цеолитов, которые имеют высокую прочность и водостойкость, их необходимо нагревать при температуре $1000^{\circ}C$ с использованием хлорида и карбоната натрия.

Цеолиты относятся к новому поколению фильтрующих материалов. Цеолиты не набухают в воде, легко обрабатываются и фракционируются, обладают абсорбционными и молекулярно-ситовыми свойствами, абсолютно безопасны для живых организмов, поэтому представляют интерес для применения во всех процессах водоочистки.

Цеолиты обладают следующими свойствами:

- способность к ионному обмену;
- возможность обратимой дегидратации;
- сорбционная способность.

Перечисленные характеристики обуславливают использование цеолитов для устранения нефтяных загрязнений, растительных жиров, при нейтрализации сероводорода в нефтяных газах, для фильтрации пищевых жидких продуктов, для очищения воды, отходов, а также цеолиты используют с целью экологической реабилитации земли [22].

Цеолиты получили весьма широкое применение как катализаторы многих процессов нефтехимии, нефтепереработки и как гетерогенные катализаторы.

Другой вид сорбента с кристаллической структурой – это глауконит.

Глауконит – мелко- и среднезернистый глинистый песок зеленоватого цвета [22], сложный калийсодержащий водный алюмосиликат, относящийся к группе гидрослюд подкласса слоистых силикатов, имеющих непостоянный и сложный состав [73]. Вид глауконита, в составе которого преобладает калий, называется селадонит [22]. Химическую формулу глауконита можно представить следующим образом: $(K, H_2O)(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2 \times nH_2O$.

Глауконит – это полезное ископаемое разнопрофильного применения. В литературных источниках отмечается, что выделено четыре формы его существования в палеогеновых отложениях, пять типоморфных и три генетических вида: аллотигенный дальнепринесенной, аллотигенный реликтовый и аутигенный. В составе аутигенного глауконита выявлено более 50 химических элементов, соотношения которых показывают палеогеографические условия глауконитизации [23]. Исследователи отмечают, что состав глауконита зависит от месторождения и непостоянен. В таблице 2 представлен диапазон значений оксидного состава глауконитов различных месторождений [2, 5]. Глауконит очень популярен в качестве средства для умягчения воды (как питьевой, так и котельной), а также этот минеральный сорбент активно применяется для очистки воды и доведения ее до требуемых санитарных нормативов [94].

Таблица 2 – Оксидный состав глауконита

Оксид	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	SiO ₂	H ₂ O
Диапазон значений, %	4,4-9,4	0-3,5	5,5-22,6	6,1-27,9	0,8-8,6	2,4-4,5	47,6-52,9	4,9-13,5

Известно, что глауконитовые сорбенты очень эффективно удаляют из воды соли тяжелых металлов. Природный минерал может в избирательном порядке вбирать в себя радиоизотопы и радионуклиды (стронций-90, цезий-137, плутоний). Фильтрация загрязненных вод активированным глауконитом ведет почти к полному задерживанию железа и аммиака, в воде уменьшается концентрация, значительно снижается количество радиоактивных изотопов цезия-137 и стронция-90. Глауконит также известен как адсорбент тяжелых металлов, нефтешламов, загрязняющих водные поверхности. Глауконит используют при ликвидации экологических аварий, отрицательно влияющих на биологические процессы, происходящие в гидро- и геосфере [2, 5].

Бентониты - это тонкодисперсные и плотные глинистые породы, жирные на ощупь, хорошо разбухающие при гидратации. Их сорбционная активность основывается на способности обмениваться ионами. Бентонит активно используется при экологической реабилитации, при очистке водных поверхностей [22].

Выделяют две группы бентонитов: 1) кальциевый, имеющий низкую степень набухания (скорость вспучивания менее 7 мл/г); 2) натриевый, характеризующийся высокой степенью набухания (скорость вспучивания более 12 мл/г). При этом отмечается, что не все природные залегающие бентониты имеют аналогичные характеристики. В случаях, когда обнаруживаются различия, принято считать, что бентонит является активированным.

Основополагающим компонентом бентонита (60–70%) является монтмориллонит $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ – листовый силикат с расширяющейся структурной ячейкой.

Также кристаллической структурой обладает палыгорскит.

Палыгорскит – водный минерал (гидроксилсиликат магния и алюминия) из группы слоисто-цепочечных силикатов белого, серого, желтоватого цветов. Формула: $Mg_2Al_2(Si_8O_{20})(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Состав: $SiO_2 \approx 61\%$; $Al_2O_3 \approx 7\%$; $MgO \approx 15\%$; $Fe_2O_3 \approx 1\%$; $H_2O \approx 30\%$.

Палыгорскит содержит примеси Са (до 8,3%), Na и К. Кристаллическая структура палыгорскита переходная от ленточной к слоистой, образует спутанно-волокнистые, землистые, губчато-волокнистые, листоватые агрегаты.

Образуется в корках выветривания за счет магнезиальных силикатов. Распространен в доломитах, известняках, мергелях, глинах и в почвах пустынь.

Вермикулит – это минерал, относящийся к группе гидрослюдов, которые характеризуются слоистой структурой. Этот минерал является продуктом вторичной модификации, а именно гидролиза и выветривания, темных слюдов биотита и флогопита.

Данный минерал имеет вид крупных пластинчатых кристаллов, которые бывают золотисто-желтого или бурого цвета. В процессе нагревания пластинки вермикулита приобретают форму червеобразных столбиков или нитей, имеющих золотистый или серебристый цвет, с поперечным разделением на очень тонкие чешуйки (так называемый вспученный вермикулит). Обожженные массы вермикулита легко передвигаются по водной поверхности.

Химический состав минерала можно представить следующей приблизительной формулой $(Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3})_3[(Al, Si)_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$. Отмечается, что вермикулит чаще всего имеет примеси в своем составе, поэтому лишь изредка соответствует общей формуле.

Для вермикулита характерна способность к вспучиванию при нагревании с ростом объема с 15–25 до 40 раз [22].

Исследователи отмечают, что с целью создания сорбента для сбора нефти и нефтепродуктов на основе вермикулита производится увеличение шероховатости его поверхности [44].

1.2.2 Природные сорбенты с аморфной гелево-пористой структурой

Диатомиты, трепел, опока, опал (кристобалитовые породы и перлит) – это природные сорбенты с аморфной гелево-пористой структурой, являются осадочными породами, имеют морское происхождение и светлый окрас.

В состав этих пород входит опаловый кремнезем, глинистый и обломочный материал. Обладают высокой пористостью, равной 60–75%. В качестве природных сорбентов активно используются для сероочистки нефтяных газов, мазута, а при очистке воды или отходов служат хорошим фильтрующим элементом [22, 83].

Минералы из группы кристобалитовых пород используются и при очистке водной поверхности от нефти. Поскольку названные сорбенты имеют высокую сорбционную способность в отношении воды, то при устранении от нефтепродуктов углеводороды нефти проходят высокую степень осушки.

Диатомит характеризуется небольшим объемным весом. В природе наиболее распространенными являются диатомиты белых или желтоватых рыхлых пород, в состав которых входят мельчайшие слабосцементированные кремнистые скорлупки – диатомеи. Для них свойственна высокая пористость, плохая тепло- и звукопроводность, тугоплавкость и кислотостойкость.

Диатомит является более востребованным материалом, чем бентонит, так как диатомит состоит из активного микрокристаллического кремнезема, который связывает гидроксид кальция, выделяющийся при гидролизе минералов портландцемента, с образованием гидросиликата.

У диатомитов с ростом дисперсности естественная влажность, пористость, пластичность и влагоемкость, в отличие от глин, не увеличиваются, а снижаются. Эта важная особенность диатомитов обусловлена содержанием в них кремнекислоты в виде геля. Несмотря на это, в ненарушенном состоянии они устойчивы в откосах и стенках котлованов, что связано с влиянием структурных связей. При нарушении структуры эта связь теряется и вновь не восстанавливается [71].

Трепел – опаловая порода с рыхлой или слабо сцементированной структурой осадочного происхождения. Имеет тонкозернистую или скрытокристаллическую структуру. Текстура может быть однородной или слоистой, в некоторых случаях тонкопористой. От диатомита отличается сравнительно небольшим количеством органических примесей.

Трепел составляют мелкие сферические опаловые тельца (глобулы), размер которых колеблется от 0,01 до 0,001 мм. В составе трепела есть примеси глинистых минералов, глауконита, кварца, опала, полевых шпатов.

В состав трепелов входит SiO_2 в количестве 70–96%. По гранулометрическому составу они схожи с глинами, обладают высокой пластичностью.

Трепел отличается мягкой структурой, легкостью, влагу и кислоты впитывает хорошо.

В нефтяной промышленности трепел используется для отделения нефти от воды в нефтяных эмульсиях, сушки трансформаторного масла и адсорбции нефтяных паров [33].

Опока – прочная микропористая кремнистая осадочная горная порода, относится к полускальной группе минералов серовато-белового или желто-коричневого цвета. Опока состоит, в основном, из микрозернистого водного аморфного кремнезема (до 97%) и обычно с примесью глины, песка, глауконита и др. В составе опоки есть хемогенный опал, его содержание почти 90%, обнаруживаются примеси кремневых остатков организмов (радиолярий, спикул губок, панцирей диатомей), обломки кварца и полевых шпатов, зерен глауконита и глинистого вещества. Опока звонкая при ударе, для нее характерна большая пористость и гигроскопичность. Данная порода обычно имеет серый или темно-серый окрас. Обладает хорошими тепло- и звукоизоляционными характеристиками. Чистые виды опоки имеют хорошую способность к адсорбции.

Если опоку и трепел подвергнуть термической активации при температуре 1000°C с добавлением хлорида и карбоната натрия, то они не будут набухать в воде.

Диатомит и трепел применяются при очистке сиропов, соков, масел, газов, нефтепродуктов и др. Характерная для них высокая пористость дает им возможность сорбировать различные коллоидные вещества из растворов [33].

Перлит относится к кислым вулканическим водосодержащим породам. Перлит обладает стекловатым сложением. После дробления и фракционирования,

при нагревании стекло размягчается, а содержащаяся в нем вода переходит в пар, затем происходит вспучивание породы. Вспучивание перлитов осуществляется при температуре 600–700°C. Отмечаются следующие основные требования к сырью: содержание SiO_2 не менее 65%, воды – 0,5–3,0% [71, 22]. Вспученный перлит обладает сорбционными и технологическими свойствами, позволяющими ему использоваться для удаления нефтяных загрязнений [9].

Все названные выше природные материалы могут применяться в качестве основы для создания сорбентов, используемых при очистке водных поверхностей от нефтяных загрязнений. Однако, как известно, сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов должен обладать определенными свойствами и характеристиками, которыми и руководствуются, выбирая сорбционный материал.

1.3 Свойства сорбентов для сбора нефти

Выделяется широкий ряд технологий, способов и методов очистки водной и земной поверхности от разного рода загрязнителей, в число которых входят нефть и нефтепродукты. Многие исследователи сходятся во мнении, что наиболее эффективным средством очистки поверхностей является применение **сорбирующих материалов** [64].

Для изготовления нефтяных сорбентов используются различные материалы. Как известно, в составе сорбентов, применяющихся для сбора нефти, присутствуют органические, неорганические и синтетические компоненты, которые необходимы для улучшения эксплуатационных свойств сорбирующих материалов для ликвидации разливов нефти с поверхности воды. Исходное сырье влияет на состав сорбента.

В литературных источниках [1, 44] называется целый ряд характеристик, которыми должен обладать сорбент. Можно выделить следующие основные свойства:

- водопоглощение;
- нефтеемкость;

- гидрофобность;
- плавучесть;
- возможность удаления нефти из сорбента;
- полная сорбционная емкость, водостойкость;
- доступность исходного вещества и утилизируемость;
- нетоксичность, экологическая чистота.

Некоторые исследователи считают, что сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов (особенно при ликвидации нефтяных загрязнений в городской среде) должен быть именно природным материалом или обработанным природным материалом. Цена таких сорбентов будет невысокой, это способствует их широкому применению [82].

Рассмотрим подробнее некоторые из названных выше свойств нефтяного сорбента.

Водопоглощение – свойство нефтяного сорбента, показывающее насколько эффективно он впитывает воду и удерживает ее. Величину водопоглощения определяют по разности массы насыщенного водой и сухого образцов. У нефтяных сорбентов должна быть низкая степень поглощения воды [44].

Нефтеемкость характеризует сорбенты с точки зрения их способности к поглощению и удерживанию нефти. Применяющиеся с целью сбора нефти сорбенты должны обладать высокой нефтеемкостью. Уровень сорбции нефти сорбентом определяется химическим средством материала и поглощаемой жидкостью, а также структурой материала [44].

Гидрофобность – это способность сорбента отталкивать воду [44]. Сорбент, обладающий высокой гидрофобностью (угол смачивания $Q > 90^\circ$ [60]), характеризуется сильным водоотталкивающим эффектом, имеет долговременную плавучесть и не теряет свои сорбционные свойства под водой, что позволяет эффективно использовать такой сорбент даже на беспокойной водной поверхности. Гидрофобные сорбенты способны полностью поглощать нефтепродукты и связывать их изнутри, что исключает десорбцию, что, в свою очередь, помогает избежать появления на воде радужной пленки. Названное

обстоятельство является подтверждением полной очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов [44, 49].

Устранение разливов нефти с водной поверхности при помощи гидрофобных сорбентов происходит следующим образом: сорбенты помещают на загрязненную поверхность воды так, чтобы полностью охватить площадь загрязнения. Не менее одного раза в сутки необходимо контролировать насыщение изделий нефтью. Отмечается, что гидрофобный сорбент можно использовать многократно, с обеих сторон изделия, до полного его насыщения нефтепродуктами, затем он подлежит замене на новый. Из воды насыщенные нефтепродуктами изделия извлекают, например, при помощи багров [44].

Существуют различные способы получения гидрофобных сорбентов. В некоторых литературных источниках рекомендуется изменение смачиваемости поверхности сорбентов и изготовление супергидрофобных сорбентов для достижения наиболее высокой адсорбционной способности при устранении различных типов загрязнителей. Например, группа зарубежных исследователей показала, что обычные природные сорбенты, включая минеральные продукты и природную биомассу, можно модифицировать органическими молекулами при нанесении покрытия методом погружения с целью улучшения их гидрофобности [96]. Известны другие подходы, включающие процесс погружения в раствор, например, химическое травление, ультразвуковое облучение и другие [104, 88]. Функционализация минеральных материалов пальмитиновой кислотой методом нанесения покрытия при помощи погружения считается одним из самых малозатратных приемов для получения недорогого, долговечного и эффективного супергидрофобного адсорбента, применяемого при очистке воды от нефти [93].

Как известно, гидрофобные молекулы чаще всего являются неполярными и держатся ближе к другим нейтральным молекулам и неполярным растворителям. Находящаяся на гидрофобной поверхности вода характеризуется высоким значением угла смачивания, также она собирается в капли. Отмечается, если добавить в воду гидрофобную жидкость, в зависимости от плотности она будет

собираться в отдельные сгустки или рассредоточиваться по водной поверхности, как происходит с нефтью и нефтепродуктами [86].

В литературных источниках отмечается, что гидрофобное взаимодействие представляет собой энтропийный эффект, возникающий при разрыве высокодинамичных водородных связей между молекулами воды и неполярным растворенным веществом, образующим клатратоподобную структуру вокруг неполярных молекул [89]. Такая структура является более высокоупорядоченной по сравнению со свободными молекулами воды, так как молекулы воды размещены таким образом, чтобы как можно дольше взаимодействовать между собой. Из сказанного можно заключить, что это ведет к наиболее высокому энтропийному состоянию, позволяющему неполярным молекулам объединяться для уменьшения площади поверхности, подвергаемой воздействию воды, и понизить энтропию системы [92, 100]. Таким образом, две несмешивающиеся фазы (гидрофильная и гидрофобная) находятся в таком состоянии, что площадь их контакта становится минимальной.

Плавучесть – способность сорбента плавать в воде. Она является одним из определяющих требований при выборе сорбента для сбора нефти с поверхности воды по следующим причинам:

- применение сорбента как средства превентивной защиты, так как почти невозможно определить с какого момента начинает работать сорбент после его нанесения на загрязненную поверхность;

- использование боновых заграждений на реках, где наблюдается сильное течение. Высокая плавучесть сорбента увеличивает плавучесть сорбированной нефти, что снижает количество нефти и нефтепродуктов, которые могут проникнуть под боковыми заграждениями;

- создание между боновым заграждением и переносимыми по воде нефтью и нефтепродуктами плотины, не пропускающей разлитую нефть [44].

Одной из важнейших характеристик, принимаемой во внимание при выборе сорбента для сбора нефти и нефтепродуктов, является простота и экологичность его утилизации после использования.

Сорбенты, использованные для очищения воды или почвы от нефтяных загрязнений, должны утилизироваться правильно. Это поможет избежать загрязнения природы.

Осуществлять вывоз отработанных сорбентов на свалки, выброс в водные объекты, лесные полосы или овраги категорически запрещено, потому что в процессе распада таких отходов выделяются вредные и токсичные соединения. Данный вопрос регулируется Приказом Министерства природных ресурсов РФ № 511, подписанным 15 июня 2001 года, а также ФЗ № 89 от 24 июня 1998 года.

Известна следующая классификация сорбентов по степени утилизации [43]:

- не утилизируемые сорбенты, которые соответствуют 1 степени экологичности утилизации отработанного сорбента;
- частично утилизируемые сорбенты, соответствующие 2 степени экологичности утилизации отработанного сорбента;
- утилизируемые сорбенты, соответствующие 3 степени экологичности утилизации отработанного сорбента.

Выделяются следующие степени экологичности утилизации отработанного сорбента (рисунок 2) [43].

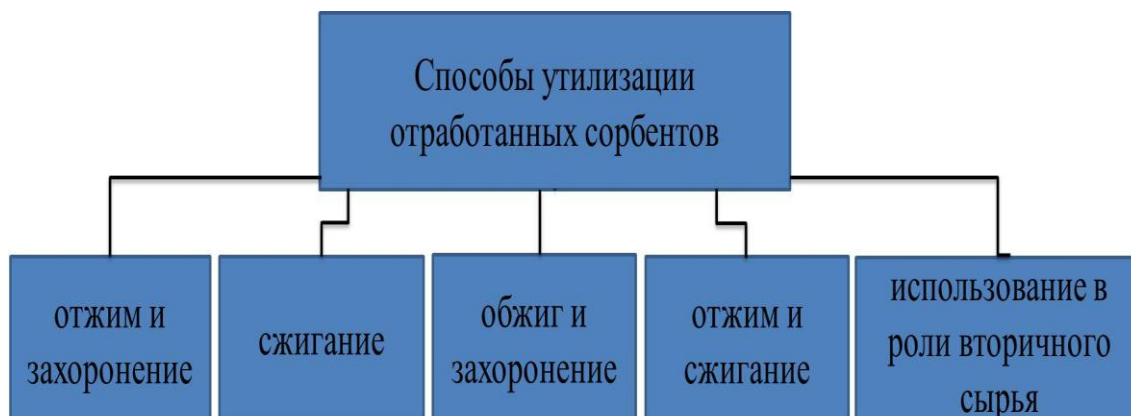


Рисунок 2 – Способы утилизации отработанных сорбентов

Неорганические сорбенты, к которым относятся диатомиты, разные виды глин, песка, пемза, перлиты, чаще всего утилизируются выжиганием, которое позволяет в результате получить безопасный пепел, промывкой водой с поверхностно-активными веществами или экстрагентами.

Утилизация отработанных сорбентов сжиганием может осуществляться в специализированных установках.

Утилизация сорбентов вывозом на свалки теоретически возможна, но на практике такой способ утилизации становится затруднительным. Это связано с тем обстоятельством, что свалки не смогут принять отработанные нефтесорбенты ввиду отсутствия специальной технологии их утилизации (особое значение уделяется искусственно полученным сорбентам). Синтетические сорбенты утилизируют путем сжигания. Для этого должны иметься печи, которые работают на высоких температурах. Для минеральных сорбентов данный способ утилизации недоступен.

Органические сорбенты можно сжигать или вывозить на свалки, где их дополнительно обрабатывают биопрепаратами для ускорения процесса биоразложения.

Исследователи отмечают, что для отработанных природных сорбентов утилизация не является обязательной [4, 28]. Отработанный материал возможно использовать для производства асфальтовых покрытий высокого качества. Это хорошая возможность для переработки природных сорбентов [63, 11].

Современные исследователи активно занимаются разработкой новых сорбентов, которые бы максимально соответствовали названным выше характеристикам, без которых невозможна эффективная очистка водных или земных поверхностей от нефти и нефтепродуктов.

1.4 Новые сорбенты для сбора нефти

Нами был проведен анализ ряда работ, описывающих создание сорбентов для устранения нефтяных загрязнений с поверхности воды.

Авторы патента 2277437 [57] описывают способ изготовления сорбента для сбора нефти и нефтепродуктов с твердой и водной (как пресные, так и соленые водоемы) поверхностей. Основой сорбента стал гидролизный лигнин после щелочной обработки и нейтрализации. Был получен гранулированный сорбент с разным гранулометрическим составом: гранулы менее 1 мм; 1-5 мм;

нефракционированный порошок. Полученный сорбентный материал на основе гидролизного лингина наносился на загрязненную нефтепродуктами поверхность. Определены нормы расхода данного сорбента для использования на различных видах поверхности. Разработанный учеными сорбент обладает следующими характеристиками: нефтепоглощительная вместимость от 300 до 600%, время поглощения от 15 до 30 секунд при температуре 20°C. Произведенный сорбент не загрязняет окружающую среду и соответствует требованиям экологической безопасности.

Авторы патента 2463106 [58] предложили технологию создания сорбента для устранения загрязнений нефти и нефтепродуктов с водной поверхности и почвы на основе целлюлозного материала – ваты или отходов хлопчатобумажного производства. Волокнистый целлюлозный материал подвергался гидрофобизации раствором окисленного атактического полипропилена, затем его высушивали до постоянного веса. Процесс велся при температурном диапазоне 180–240°C от 4 до 6 часов. Затем раствором тетрахлорэтилена пропитывали волокнистый целлюлозный материал. Лишний раствор сливали и возвращали в рецикл. Тетрахлорэтилен после высушивания сорбента регенерируется. Полученный на выходе сорбент имеет следующие свойства: высокая степень плавучести, возможность осуществлять неоднократную механическую регенерацию (количество отжимов – до 20 раз), которая не снижает высокой сорбционной способности. Утилизировать данный сорбент можно при строительстве дорог, сжиганием в топках или биоразложением.

Авторы патента 2550425 [59] предлагают 2 варианта сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды:

1. Первый вариант: поверхность нефтяной пленки обрабатывается реагентом с природным полимером. После этого производится сбор продукта их взаимодействия. В качестве реагентов использовались микрогели полисахаридов (масса равнялась 20000–200000 дальтон, диапазон размера частиц – от 50 до 600 нм) в водном растворе (концентрация должна быть не меньше 0,2 г/л). До и после распыления реагента контуры нефтяной пленки обрабатывались с помощью

биоразлагаемого поверхностно-активного вещества в виде водного раствора (концентрация не менее 0,1 г/л).

2. Вторым вариантом сбора нефти с водной поверхности отличается от предыдущего тем, что перед обработкой нефтяной пленки реагент смешивается с биоразлагаемым поверхностно-активным веществом в виде водного раствора. Концентрация должна быть не меньше 0,1 г/дм³. В результате соотношение микрогелей полисахаридов к биоразлагаемому поверхностно-активному веществу будет равняться следующему значению: 12:1–2:1.

Авторы отмечают, что результатом их разработки является уменьшение удельного расхода реагентов, применяемых при сборе нефти или нефтепродуктов с водной поверхности, и снижение остаточного количества этих реагентов в воде.

Отмечается, что кремнеземы и алюмосиликаты и их модифицированные формы являются перспективными сорбентами, применяемыми при очистке нефти и нефтепродуктов с поверхности воды [3].

Естественная нефтеемкость названных материалов является невысокой, но ее можно увеличить модифицированием их поверхности гидрофобизирующими соединениями различного происхождения.

Группа компаний ООО «ОЦНТ» осуществляет изучение и внедрение доступных природных сорбентов, разработанных на основе трепела. Отмечается, что в процессе изготовления сорбента для устранения нефтяных загрязнений на основе трепела, его нужно модифицировать. Это можно сделать, создав гидрофобный слой. Для этого часто используется парафин, силиконовое масло, нефтяное масло или кремнеорганические соединения [9, 77].

Сорбент с магнитными свойствами был получен иммобилизацией наночастиц Fe₃O₄ в полимерную матрицу [8, 42].

Магнитный сорбент на основе модифицированных опилок обладает более высокими сорбционными свойствами, а также лучше удерживает нефть по сравнению с сорбентом на основе немодифицированных опилок.

Полученные сорбенты с магнитными свойствами наносили на загрязненный участок при помощи распыления. После сорбции нефтяных загрязнителей они

легко удаляются при помощи магнитного устройства с водной поверхности. После сушки разработанные сорбенты могут использоваться повторно.

Предложено создание сорбентов, которые можно применять для сбора нефтяной пленки с поверхности воды, на основе отходов пластмасс: вторичный ПЭТ, бензиновый спирт (БС) и пластификатор дибутилфталат (ДБФ) [75].

Разработка таких сорбентов для очистки вод является актуальным направлением, так как новый материал на основе отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) является эффективным и имеет низкую стоимость.

Особый интерес вызывают сорбенты, обладающие магнитными свойствами. Магнитные сорбенты намного проще собираются с поверхности воды за счет наличия у них магнитного поля. Рассмотрена возможность создания сорбента на основе крупнотоннажных отходов производства неорганических веществ, состоящего из неорганической и органической частей и характеризующегося магнитными свойствами [52].

Названный тип сорбента имеет следующий химический состав (% по массе): 32–35 Са; 43–44 О; 12–14 С; 7–10 Fe; 0,2–0,6 Н; 0,2–0,4 Na.

Для придания сорбенту магнитных свойств добавлялось железо. В ходе эксперимента сорбент подвергли гидрофобизации, что привело к снижению водопоглощения и несмачиваемости поверхности. С этой целью компоненты сорбента смешивали, нагревали до определенной температуры и вводили ПАВ.

Отмечается, что в процессе гидрофобизации полярного дисперсного сорбента с ПАВ наблюдается образование адсорбционных слоев. В них полярные группы находятся на поверхности твердой фазы, а углеводородные цепи располагаются в слое ПАВ [85].

В результате направленной модификации состава и свойств можно создать ферромагнитный сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов. Такой сорбент имеет высокую гидрофобность и нефтеемкость, а также считается экологически чистым [52].

1.5 Магнитный сорбент для сбора нефти

Удаление суспендирующих адсорбентов в сточных водах из систем с непрерывным потоком является проблемой, которая при правильном решении позволит эффективно восстанавливать отработанный адсорбент. Отработанные адсорбенты могут быть регенерированы и повторно использованы в промышленности, что снизит материальные затраты. Распространенной проблемой, возникающей при использовании тех или иных сорбентов для очистки от нефти и нефтепродуктов, является их сбор с водной или земной поверхностей. Одним из решений названной проблемы может быть применение сорбентов, обладающих магнитными свойствами [47]. В научной литературе отмечаются исследования, целью которых было выявление магнитных свойств адсорбентов. Их практическую полезность необходимо изучить до того, как их начнут применять на коммерческой основе [95, 7]. В последнее время сорбенты с магнитными свойствами широко использовались для удаления загрязняющих воду веществ, в частности для устранения органических загрязнений (красителей, хлорированных углеводородов, ароматических веществ), пестицидов, а также тяжелых металлов [95, 7]. Существует множество технологий очистки воды, после чего она становится пригодной для питья. Примерами таких методов очистки могут быть адсорбция, осаждение, экстракция растворителем, ионный обмен, обратный осмос, мембранное разделение, испарение и фотокатализ.

В научной литературе описываются различные технологии очистки питьевой воды и сточных вод, в которых используются современные магнитные материалы, применяемые для удаления ионов токсичных металлов, органических и неорганических растворенных веществ, бактерий и вирусов.

Отмечается, что метод извлечения нефти, в основе которого используется магнитный нанокompозит, может быть на 30% дешевле, чем иные, уже апробируемые, способы очистки от нефти.

В настоящее время известны разные интересные лабораторные подходы к устранению нефти с водной поверхности, основой которых являются магнитные

наноматериалы. Зачастую в таких методах используется синергетическая активность сконструированных супергидрофобных каркасов, которые функционализируются магнитными частицами.

Сорбенты с магнитными свойствами гораздо эффективнее иных сорбентов, так как их можно извлекать из водной среды с помощью магнитов и электромагнитов.

Исследователи отмечают, что возникает перспектива использования дисперсных ферромагнитных сорбентов (ФМС) для сбора нефти и других нефтепродуктов со дна водотоков.

В Рижском техническом университете работа по созданию сорбентов, обладающих ферромагнитными свойствами, и их использованию в разработках технологий по очистке водных поверхностей от нефти началась в конце 1990-х годов.

Применялись простые сорбенты, полученные из разных типов железных порошков, а также мелкоизмельченные прокатные станы [102].

Магнитные свойства материалов во многом определяются химическим составом и плотностью вещества. Эффективность технологических процессов, контролируемых магнитными или электромагнитными полями, зависит от них. Исследования выявили возможность применения железных порошков для сорбции различных веществ. Кроме того, было установлено, что эффективное использование метода требует решения очень многих задач: оценить эффективность сорбции и снизить затраты на сорбенты, повысить их плавучесть с помощью высокоскоростных магнитных устройств, разработать устройства для распыления сорбента и сбора осадка.

1.6 Распространение глауконитовых пород в России

Глауконит является широко распространенным в природе минералом. Его общий объем равняется 35,7 млрд тонн. Известно, что на территории России обнаруживаются внушительные запасы глауконитовых пород.

Наиболее перспективные области местонахождения глауконитов были выделены еще в Советском союзе. В последние десятилетия было исследовано некоторое число новых объектов, где распространены глауконитосодержащие породы. В основном исследования проводились в европейской части России.

Территории Дальнего Востока еще недостаточно изучены на предмет распространения там глауконитовых пород.

В глауконитовых песках, из которых добывается глауконит, его содержание может достигать значения в 60%.

На рисунке 3 показана карта распространения глауконита на территории России.

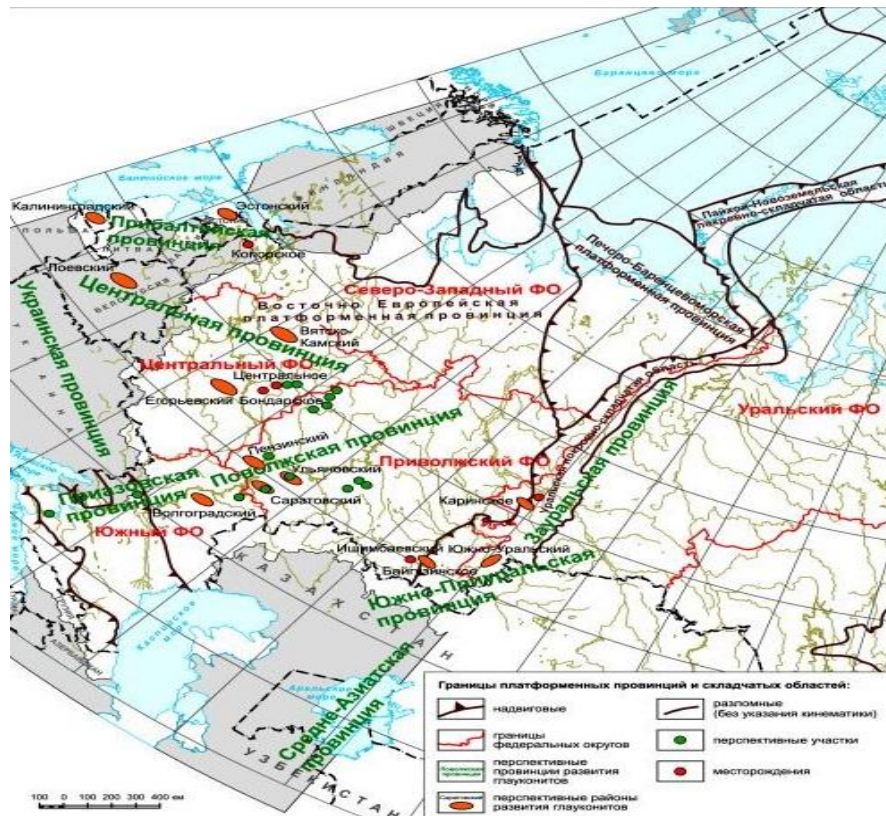


Рисунок 3 – Карта-схема распространения основных месторождений глауконитовых пород

Основными местами распространения глауконита в Российской Федерации считаются:

- Лопатинское месторождение в Московской области;
- Саратовское месторождение в Саратовской области;
- Байгузинское месторождение в Башкирии;

- Копорское месторождение в Ленинградской области;
- Бондарское и Центральное месторождения в Тамбовской области;
- Лунинское, Константиновское месторождения в Псковской области;
- Белоозерское, Нижнебанновское месторождения в Саратовской области;
- Каринское месторождение в Челябинской области;
- Сундюковское, Вожжинское, Больше-Аксинское месторождения в республике Татарстан;
- Несветаевское, Дударевское месторождения в Ростовской области;
- Камышинское, Трехостровское месторождения в Волгоградской области.

Стоит отметить, что Уральский регион обладает значительными запасами глауконита. Запасы глауконита, разведанные на Каринской площади в Челябинской области, достигают 50 млн. тонн, представляющие собой глауконитовый песок ($\geq 50\%$) и кварц-глауконитовый песок (30-50%). Частицы глауконита Каринского месторождения имеют размер 0,05-0,54 мм. Среднее значение примеси глины равняется 17,7% [99].

1.7 Глауконит как сорбент нефтепродуктов

Для устранения последствий разлива нефтепродуктов применяют сорбирующие вещества. Работа адсорбирующих веществ заключается в связывании, образовании вязкой массы, сохраняющей высокий показатель пожароопасности, а также в поглощении, «замыкании» загрязнителя внутри материала.

Сорбирующие вещества отличаются высоким улавливанием нефти, возможностью держаться на плаву и низкими показателями водопоглощения.

Исследователи отмечают, что при выборе нефтесорбента, кроме всех прочих важных характеристик, которыми поглотитель должен обладать, во внимание берется показатель сорбционной емкости. При оценке эффективности нефтяных сорбентов используют коэффициент сорбции, который определяют методом погружения сорбента в чистый нефтяной продукт [35].

Все материалы, применяемые как сорбенты, характеризуются такими параметрами как удерживание нефти, плавучесть, насыщение, отжим нефти, степень поглощения воды, ферментация.

Другими важными характеристиками сорбентов являются:

- предельное время нахождения в воде до момента начала нежелательных процессов, к которым относится разрушение структуры и обратная отдача нефти;
- удобство транспортировки;
- цена материала.

Представляется актуальным использовать в качестве сорбента нефтепродукта природный алюмосиликат – глауконит. Он является природным аутогенным монопризматическим минералом зеленоватого цвета со сложной структурой.

Принадлежит к группе гидрослюдов, к подклассу слоистых силикатов. Глауконит добывают в прибрежных морских отложениях, а также в почвах на интрузивных породах, которые образовались после прорыва магмы в глубины земной коры.

Глауконит – глинистый минерал переменного состава, в котором содержится больше 20 химических элементов, в число которых входят, например, следующие: Cu, Ag, Ni, Co, Mg, Zn, Mo, As, Cr, Sn и др.

Для названных элементов периодической системы характерно наличие легко извлекаемой формы сменных катионов, которые могут замещаться элементами, находящимися в природе в избытке.

Высокая сорбционная способность по отношению к нефтепродуктам, тяжелым металлам, радионуклидам обуславливаются описанным выше свойством и слоистой структурой.

Глауконит обладает высокой сорбционной емкостью и катионообменными свойствами [76].

Эти свойства дают возможность использовать его как селективный сорбент, предназначенный для очистки нефтепродуктов и иных веществ от вредных примесей.

Природный минерал глауконит является эффективным средством для сорбирования нефти и нефтепродуктов, он способен доводить их концентрацию до допустимых санитарных нормативов. Один килограмм глауконита может поглотить из почвы до шести килограммов нефтепродукта.

Глаукониту свойственна хорошая смачиваемость углеводородами нефти и высокая технологичность.

Как известно, глауконитовый сорбент не растворяется в воде, быстро распределяется по поверхности, впитывает и нейтрализует масляную пленку, устраняя разливы нефти.

В научной литературе отмечается, что исключительные сорбционные свойства глауконита объясняются тем, что в его структуре кроме неразбухающих слюдяных слоев есть еще разбухающие монтмориллонитовые слои. Именно последние позволяют минералу сначала абсорбировать вредные жидкости и газы из окружающей среды, а потом блокировать их в своем межслоевом пространстве [10].

Глауконит не ограничен сроком годности, является пожаробезопасным, его использование не вызывает аллергических реакций, отсутствует негативное воздействие на природу, не нарушается естественное экологическое равновесие при долговременном нахождении глауконита в почве.

Природный минерал глауконит может применяться в качестве средства для обеззараживания водных объектов от сырой нефти и почти всех известных видов топлив (аварийные разливы, балластные и сточные воды).

Глауконит способен реабилитировать загрязненный нефтехимией и тяжелыми металлами грунт. Почва, подвергшаяся очистке с помощью сорбента, не отправляется на полигон с опасными отходами. Обработанные сорбентом площади являются saniрованными и пригодными для любого применения.

Глауконит не растворяется кислотами, не замерзает, не разбухает и не теряет механических свойств. Пропитанный нефтепродуктами сорбент можно продавать и сжигать в печах, он при сгорании не образует вредных и опасных соединений.

Глауконит обладает низкой десорбцией, не выделяет обратно поглощенные ранее вредные вещества, что предотвращает вторичное загрязнение.

После сорбции нефти глауконит разлагает сложные вещества (нефтепродукты) на более простые и менее опасные (катионный деструктор), то есть разрушает нефть методом каталитической деструкции [76].

Когда глауконит сорбирует нефтяные и другие загрязнители, он, кроме того, что останавливает их, еще и, дополнительно к этому, закрывает для них все пути распространения в почве и водах (в том числе подземных).

Глауконит является блокатором отравляющих веществ, способных проникать в структуру растений [76].

Отмечается, что для создания более эффективных сорбентов на основе природного материала глауконита, его подвергают активации и модификации.

1.8 Методы активации и модификации глауконита

Используя разные методы активации и модификации, можно улучшить качество природных сорбентов. Благодаря этому можно создавать материалы с определенными физическими, химическими и технологическими свойствами. Под активацией нами понимается увеличение скорости физико-химических процессов с помощью выведения систем из стабильного состояния воздействием на параметры процесса, на физическое или химическое состояние материала. Средствами активирования могут быть термическое и механическое воздействие, радиоактивное излучение, электромагнитное поле и т.д.

Под модификацией подразумевается видоизменение, преобразование предмета или явления, не затрагивающего сущности, но характеризующееся появлением новых свойств. Необходимо заметить, что в процессе модификации того или иного материала, его структурное строение не изменяется. При активации наблюдается обратное: в структуре исходного материала происходят изменения. Обычно при модификации прибегают к использованию солей и органических соединений.

Опишем известные методы активации природных сорбентов. Существует физический и химический метод активации сорбентов (рисунок 4) [70].



Рисунок 4 - Типы активации природных материалов

Процесс декатионирования глинистых минералов показан на рисунке 5.

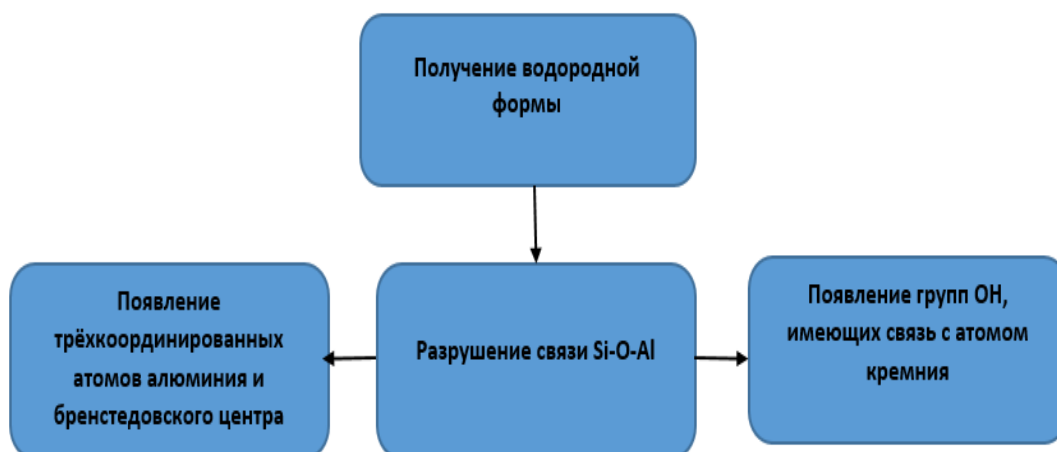


Рисунок 5 – Декатионирование глинистых минералов

Модель кислотной активации показана на рисунке 6. В результате процессов деалюминирования у цеолитов растет объем эффективных пор. Кислоты воздействуют на структуру цеолитов, что ведет к искусственному увеличению сорбционной емкости [53]. Известны методы получения сорбентов,

когда термообработка проводится не только перед кислотной активацией, но также и после нее [54].

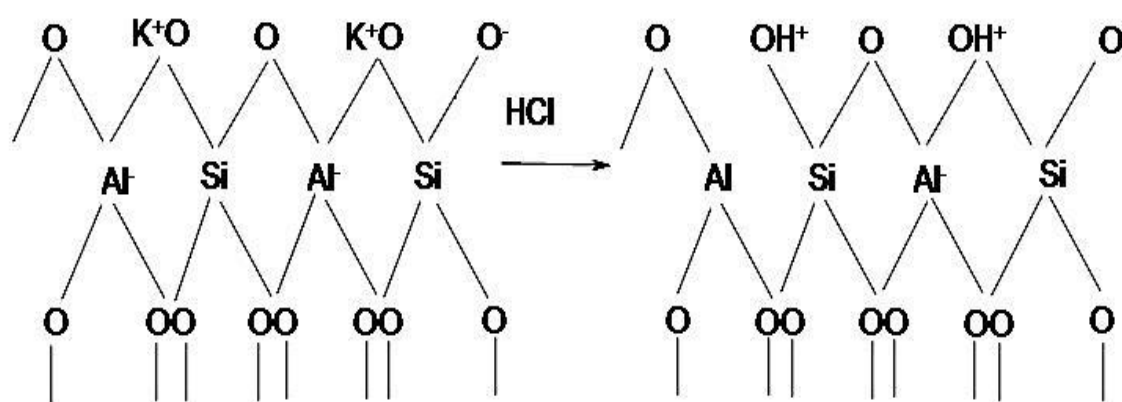


Рисунок 6 – Схема кислотной активации глауконита

Отмечается, что при активации природного минерала глауконита 16% серной кислотой (1:2), его сорбционная активность заметно возрастает – приблизительно на 30% [36].

В научных трудах описываются следующие результаты термической обработки глауконита при разной температуре [35, 36]:

1. При воздействии на глауконит температуры в 120-190°C происходит удаление связанной воды и органического компонента. Цвет минерала изменяется и становится оливково-зеленым.
2. Обработка глауконита при значениях температур в 300-600°C ведет к устранению воды из кристаллических решеток, то есть выделяется кристаллизационная вода. Оксид железа становится неупорядоченным и слабоокристаллизованным оксидом.
3. Когда глауконит подвергается действию температуры, равной 700°C, появляется хорошо окристаллизованный гематит.
4. При температуре 880-980°C у глауконита разрушается кристаллическая решетка.

Также активация глауконита проводилась в режиме кипения по описанной далее методике:

1. Производилось очищение опытного образца от механических примесей и измельчение, в результате чего получался гомогенный фракционный состав.

2. Добавлялась соляная кислота и раствор гидроксида натрия в объемном соотношении 1:10 (твердая фаза : раствор). Полученная масса тщательно перемешивалась.

3. Активация производилась в течение 1 часа, часть образцов промывали дистиллированной водой в объемном соотношении 1:5 (суспензия: дистиллят).

4. Проводили пропитку глауконита.

5. Активированные сорбенты сушили при нормальных условиях.

Важным свойством природных минералов является пористость и состояние поверхности, которую можно увеличивать с помощью различных видов активации. Необходимо отметить, что термическая и механическая активация алюмосиликатов повышает сорбцию на 25–30%, а щелочная и сернокислотная активация – на 40%. Важнейшая и основная цель активации состоит в увеличении числа дефектов кристаллической структуры глауконитовых пород, так как это позволяет увеличить удельную поверхность и пористость [94]. Области применения модифицированного и активированного глауконита в процессах очистки воды представлены на рисунке 7.



Рисунок 7 – Применение модифицированного и активированного глауконита

Химическое модифицирование сорбентов может кардинально изменить их сорбционные свойства [24]. Исследователи условно выделяют «мягкое» и «жесткое» химическое модифицирование. При «мягком» модифицировании наблюдается изменение поверхности («внешней» и «внутренней»), в случае «жесткого» модифицирования изменяется не только природа поверхности, но и пористость. Например, модифицирование сорбентов с помощью неорганических и органических катионов, силикоорганических соединений, азотсодержащих веществ относят к группе «мягкого» модифицирования. При химической активации наблюдается трансформация кристаллической решетки природного сорбента, что приводит к образованию больших пустот.

Исследователи описывают метод гидротермальной обработки (ГТО), заключающийся в нагревании при высокой температуре образцов в воде или в водных растворах. Показано, что соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ существенно влияет на такие показатели сорбентов, как пористость и удельная поверхность [97].

В научной литературе отмечается, что использование тех или иных химических реагентов может менять химический состав природных сорбентов, а также позволяет регулировать их характеристики и свойства. Например, можно повышать концентрацию SiO_2 и мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [39].

Модификация глауконита происходит двумя наиболее распространенными средствами – щелочной и кислотной активацией, что приводит к изменению адсорбционной способности ионов аммония. Наилучшие адсорбционные свойства по отношению к ионам аммония имеет модифицированный химическим способом образец. Данный образец был активирован концентрированной соляной кислотой, подвергался кипению и промывке. Время активации - 60 минут. Степень очистки активированного образца глауконита относительно не активированного образца глауконита выросла на 13,3%.

Термическая активация (1000°C) опоки и трепела совместно NaCl и Na_2CO_3 приводит не только к повышению сорбционной способности, но и понижает набухаемость данных минералов [87].

Представляет интерес создание композиционных сорбентов на основе природных материалов с использованием различных органических и неорганических соединений [87].

Применение активированных и модифицированных природных сорбентов обеспечивает максимальное использование потенциальной сорбционной емкости природного сырья, гарантируя при этом интенсивную объемную сорбцию загрязненной жидкости [91, 37, 38].

Перспективным и доступным сорбционным материалом, применяющимся для устранения нефти и нефтепродуктов с водной поверхности, считается гранулированный глауконит [68].

Известны разные технологии изготовления названного сорбента. Так, в ходе производства гранулированного сорбента выполняется ряд операций: сушка – измельчение – гранулирование – сушка – термообработка – сепарация. Гранулирование может проводиться, к примеру, при помощи шнекового экструдера или кольцевым гранулятором [64].

Предложена технология очистки грунтов от нефти и нефтепродуктов с использованием сорбирующего материала, состоящего из нескольких компонентов: гранулированный сорбент на основе природного глауконита 95% очистки, биогумус и биопрепарат [66].

Предлагаемая исследователями технология дает возможность очищать почву и грунт от нефтепродуктов сразу на месте нахождения, вывоз не требуется. Данное обстоятельство уменьшает затраты до 60%.

Проведено сравнение эффективности нескольких типов сорбентов при удалении нефти и нефтепродуктов с водной поверхности [7]. Были использованы сорбенты: активированный уголь, сорбент ManganeseGreensand, сорбент Birn и сорбент на основе глауконита. Наилучший результат при устранении нефтяных загрязнений был достигнут в случае применения сорбента на основе природного глауконита: содержание нефтепродуктов в воде снизилось до 0,06 мг/дм³. Отмечается, что степень очистки воды от нефти и нефтепродуктов

гранулированным глауконитовым сорбентом была увеличена на 10-20% по сравнению с различными сорбентами.

Выводы по главе 1

Проведенный нами обзор научных работ и патентов показал, что многие российские и зарубежные исследователи активно занимаются изучением и разработкой сорбентов на основе разнообразных материалов: природных минералов органического и неорганического происхождения, промышленных отходов и др.

Однако при анализе работ, в которых при разработке сорбентов в качестве основы использовался глауконит, было отмечено, что гидрофобный ферромагнитный сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов ранее не разрабатывался. Также не выявлены исследования, связанные с определением уровня очистки водной поверхности в зависимости от значений толщины нефтяной пленки, модификацией гидрофобным агентом, целлюлозосодержащим компонентом для улучшения его характеристик.

Недостаточная изученность названных выше вопросов обуславливает актуальность данной работы, а также поставленную цель и задачи, которые необходимо решить в ходе нашего исследования.

2. ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика исследуемых материалов

Объектом данного исследования являлся глауконит Каринского месторождения Кунашакского района Челябинской области. Это минерал из группы сложных калийсодержащих водных алюмосиликатов зеленоватого цвета.

Стеариновая кислота – это насыщенная высшая жирная кислота, имеющая следующую формулу: $C_{17}H_{35}COOH$ (или $C_{18}H_{36}O_2$). Стеариновая кислота представляет собой твердое кристаллическое вещество белого цвета, которое не имеет вкуса и запаха и не растворяется в воде. Стеариновая кислота растворима в эфире. Температура плавления стеариновой кислоты – $69,6^{\circ}C$, температура кипения – $376,1^{\circ}C$. Молекулярная масса составляет $248,48$ г/моль, плотность – $0,94$ г/м³.

Стеариновая кислота, являющаяся короткоцепным модификатором, используется в качестве гидрофобного агента. Она образует тонкий жесткий пограничный слой, что способствует увеличению модуля упругости и предела прочности при растяжении. Стеариновая кислота содержится в некоторых видах нефти, животных жирах и растительных маслах. Также стеариновую кислоту добывают промышленным путем, например, при помощи ее извлечения из стеарина [6, 7].

Очищенная натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) – это простой эфир целлюлозы, где содержание основного вещества больше 95%. Получение технической NaКМЦ производится суспензионным методом. Основными характеристиками для NaКМЦ являются содержание основного вещества, степень полимеризации, степень замещения и растворимость [40, 41].

Оксид железа (Fe_2O_3) имеет красно-коричневый цвет. Образуется в процессе сгорания железа на воздухе, не реагирует с водой, взаимодействует с кислотами и щелочами. Температура плавления – $1566^{\circ}C$, температура кипения – $1987^{\circ}C$.

В природе распространен как минерал гематит, иная кристаллическая модификация встречается как минерал маггемит [79].

2.2 Методика и приборы для исследования характеристик глауконита

2.2.1 Исследование морфологии глауконита

Изучение морфологии образцов глауконита проводили на растровом электронном микроскопе Quanta 600 FEG с помощью детектора вторичных электронов.

FEIESEM Quanta 600 FEG – это универсальный сканирующий электронный микроскоп с тремя режимами визуализации. «Режим высокого вакуума» (HV) является режимом SEM с необходимостью обычной подготовки образца.

В «режиме низкого вакуума» (HV) могут быть отображены электрически непроводящие образцы без необходимости в проводящем слое (например, углерод, золото и т. д.). Кроме того, в «режиме ESEM» влажные образцы можно исследовать в их «естественном» состоянии. Полевая эмиссионная пушка с тепловым воздействием (FEG) обеспечивает высокую яркость электронного пучка и высокое разрешение изображения.

2.2.2 Методика фракционного разделения состава глауконита

Для определения гранулометрического состава глауконита применялся ситовой анализ. Просеивание осуществлялось через набор стандартных нормированных сит с разными отверстиями. По окончании отсева каждую фракцию взвешивали.

2.2.3 Определение размеров гранул минерала

Исследование структуры глауконита и размеров гранул минерала проводилось представленными ниже методами:

- просвечивающая электронная микроскопия в светлопольном и темнопольном режимах (Libra 120) (рисунок 8) [103, 12];



Рисунок 8 – Просвечивающий электронный микроскоп LIBRA 120 PLUS

- растровая электронная микроскопия (рисунок 9) (JSM-6380LV) [12, 103];



Рисунок 9 – Растровый электронный микроскоп JSM-6380LV с системой микроанализа INCA 250

- метод динамического светорассеяния (ZetasizerNanoZSP) (рисунок 10) с оптикой неинвазивного обратного рассеяния NIBS [12, 103].



Рисунок 10 – Анализатор размера частиц ZetasizerNanoZSP неразрушающего контроля

Эксперимент по динамическому рассеиванию света проводился при температуре 25°C, длительность – 70 секунд. Водную суспензию испытуемого неводорастворимого порошкового материала готовили с помощью сонации с частотой излучателя 20 кГц в течение 5 минут на ультразвуковом диспергаторе SONICATORQ500 (QSONICA, США) (рисунок 11) до исчезновения агломератов (слипаний) частиц.



Рисунок 11 – Ультразвуковой диспергатор (гомогенизатор) Sonicator Q500

В светопрозрачную кювету помещали 2 мл взвешенной после обработки на УЗ-диспергаторе водной суспензии испытуемого материала [12, 103].

Для РЭМ-исследований на поверхности образцов для устранения скопления заряда формировали токопроводящий слой конденсацией углерода в установке Q150R (QuorumTechnologies, Великобритания) [12, 103].

2.2.4 Методика определения химического состава анализируемых образцов

Измерение химического состава глауконита выполнено методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра S8 Tiger (BrukerAXSGmbH, Германия).

Образцы для РФА готовили уменьшением размера фракции на шаровой мельнице. Образцы породы были истерты в порошок с крупностью зерен около 70 мкм [12, 103]. Методом квартования отобрали навеску массой 4 грамма. Далее пробы были высушены при температуре 110°C до состояния воздушно-сухой пробы и была определена разница массы. Затем образец прокачивали в печи, чтобы удалить остаточную влагу, при температуре 1000°C 2 часа. Далее из пробы были сформированы излучатели для определения микрокомпонентов. Затем была спрессована таблетка с воском диаметром 40 мм в соотношении 4:1 (4 грамма пробы на 1 грамм воска в качестве связующего) под размер объектодержателя. Контроль точности анализа осуществлялся посредством ОСО № 318-00 «Отраслевой стандартный образец элементного состава песка стекольного».

При обработке результатов учитывались потери массы образца при прокаливании для удаления адсорбированной воды и растворенного газа двуокиси углерода. Результаты обработаны специализированным программным обеспечением: программы QuantExpress для бесстандартного анализа химических элементов и GEO-QUANTM для анализа геологических материалов [12, 103].

2.2.5 Определение фазового состава глауконита

Использовали дифрактометр ARLX'TRA, характеристики метода и прибора представлены на рисунке 12.

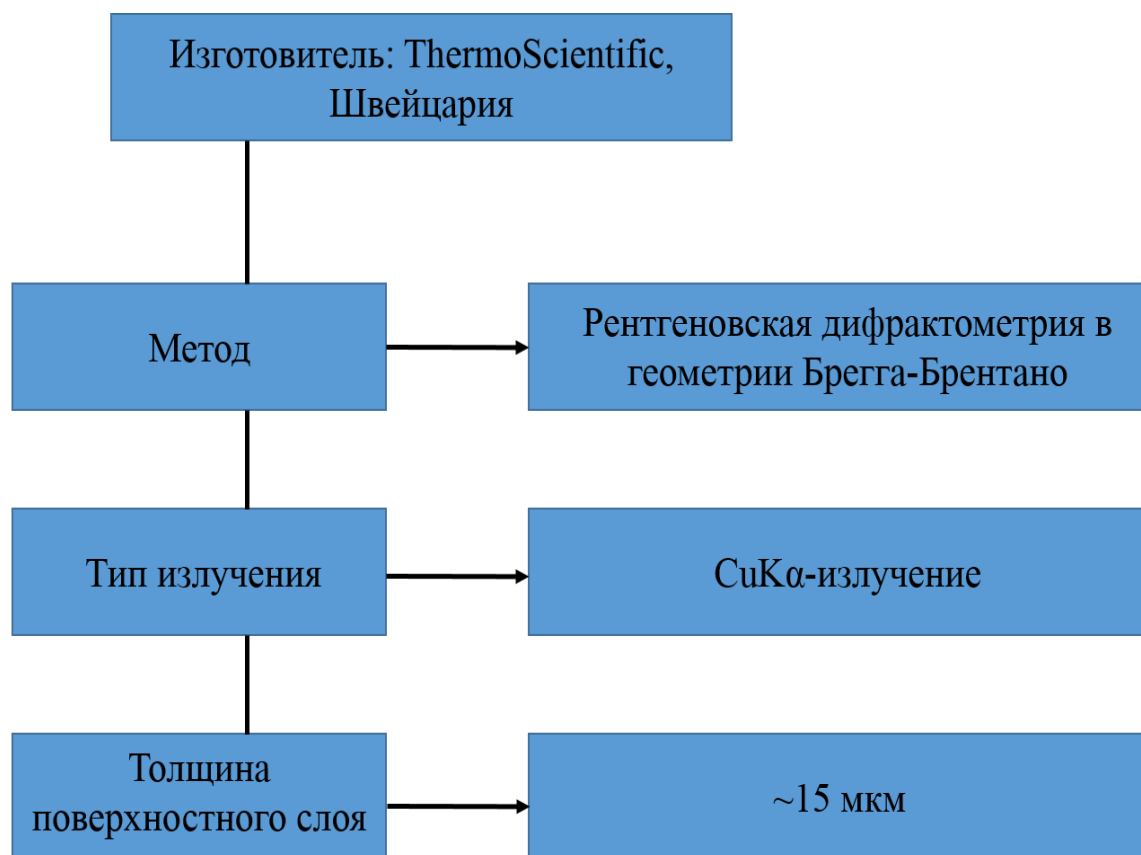


Рисунок 12 - Аппаратурное оформление метода рентгеновской дифрактометрии

Глауконит перетирали и придавали плоскую форму поверхности, используя пресс [50].

2.2.6 Определение истинной плотности минерального порошка

Измерение истинной плотности образцов глауконита производилось пикнометрическим методом по ГОСТ 8735-88 [19].

Истинную плотность определяли через измерение массы единицы объема высушенных зерен глауконита.

Эксперимент начинался с сушки и взвешивания чистого и высушенного пикнометра. Взвешенный материал помещался в пикнометр. Следующий этап - взвешивание пикнометра, наполненного глауконитом, и заполнение его дистиллированной водой примерно на $2/3$ его объема, перемешивание и размещение под наклоном на песчаной бане. Полученное вещество кипятили в пикнометре от 15 до 20 минут для удаления воздуха, а затем охлаждали до комнатной температуры [19].

После этого в пикнометр наливали дистиллированную воду до отметки и взвешивали. Вынув содержимое, необходимо промыть пикнометр, долить до метки дистиллированной водой и снова взвесить [19].

При проведении исследования использовались следующие приборы и оборудование, перечисленные в таблице 3.

Таблица 3 – Приборы и оборудование

№ п/п	Приборы и оборудование	Документация
1	Пикнометр 100 см ³	ГОСТ 22524-77 [13]
2	Весы	ГОСТ 29329-92 [16] или ГОСТ 24104-2001 [14]
3	Эксикатор	ГОСТ 25336-82 [15]
4	Песчаная ванна или водяная баня	-
5	Сушильный шкаф	-
6	Дистиллированная вода	ГОСТ 6709-72 [18]
7	Кальций хлористый (кальций хлорид)	ГОСТ 450-77 [17]

Истинная плотность глауконита (ρ) в г/см³ рассчитывалась по формуле:

$$\rho = \frac{(m - m_1)\rho_v}{m - m_1 + m_2 - m_3}, \quad (1)$$

где m – масса пикнометра с глауконитом, г;

m_1 – масса пустого пикнометра, г;

m_2 – масса пикнометра с дистиллированной водой, г;

m_3 – масса пикнометра с глауконитом и дистиллированной водой после удаления пузырьков воздуха, г;

ρ_B – плотность воды, равная 1 г/см³.

2.2.7 Определение средней плотности

Среднюю плотность образцов глауконита измеряли по ГОСТ Р 52129-2003 [20].

Метод – определение плотности порошка после прессования под нагрузкой 40 МПа.

Порошок помещали порциями по 70 г в собранную форму (рисунок 13).

Форму, содержащую порошок, помещали на нижнюю плиту прессы, нагрузку постепенно увеличивали до 40 МПа и выдерживали в течение 3 минут. После этого груз снимался.

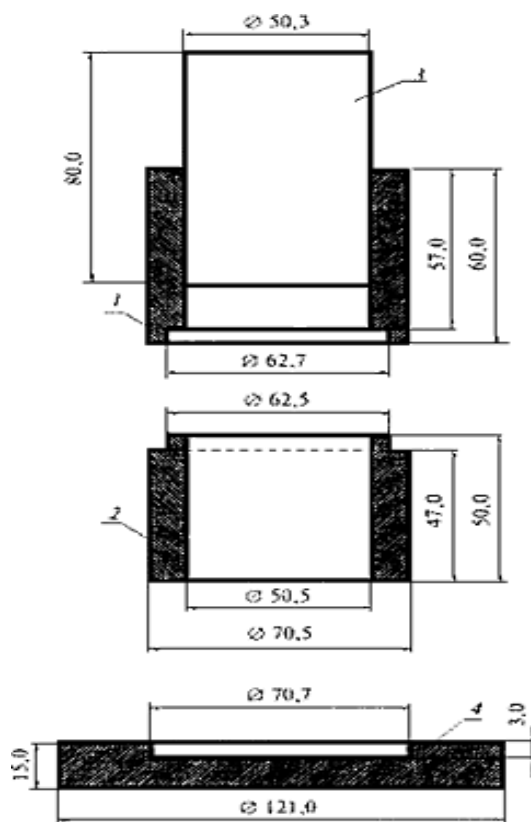


Рисунок 13 – Форма определения средней плотности

Средняя плотность минерала ρ_m , г/см³, вычислялась по формуле:

$$\rho_m = \frac{m - m_1}{V}, \quad (2)$$

где m – масса нижней части формы с глауконитом, г;

m_1 – масса нижней части формы, г;

V – объем глауконита, см³.

2.2.8 Определение пористости

Пористость минерального порошка рассчитывалась на основании данных истинной плотности и средней плотности.

Пористость минерала $V_{пор}$, %, вычисляли по формуле:

$$V_{пор} = \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho}\right) \cdot 100, \quad (3)$$

где ρ – истинная плотность порошка, г/см³;

ρ_m – средняя плотность порошка, г/см³.

2.2.9 Измерение удельной поверхности

Измерение удельной поверхности производилось с помощью прибора ПСХ 11А (рисунок 14).



Рисунок 14 – Прибор ПСХ 11А

Он предназначен для измерения внешней удельной поверхности порошкообразных материалов в соответствии с сертифицированными методами измерения. Работа устройства основана на методе проницаемости Козени и Кармана. Сущность метода измерения состоит в определении времени прохождения фиксированного объема воздуха через слой образца.

2.3 Обработка, активация и модификация глауконита

2.3.1 Термическая активация глауконита

Нагрев глауконита до 100°C осуществляли в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ. Шкаф обеспечивает непрерывное поддержание внутри рабочей камеры стабильной температуры.

В электрической печи ЕКPS-10, оснащенной микропроцессорным регулятором температуры, была осуществлена активация образца глауконита при следующих значениях температуры: 400, 600 и 1000°C. Время термической активации равнялось двум часам для каждой температуры [50].

2.3.2 Способы химической обработки глауконита

Активация глауконита производилась щелочными и кислотными растворами.

Образцы глауконита весом 30 г выдерживали в растворах с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ HCl и NaOH в течение 6 часов, затем обработанные образцы глауконита фильтровали, промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального рН и сушили при температуре 90°C на протяжении 2 часов.

Модификация глауконита с помощью NaCl

Образцы глауконита весом 30 г выдерживали в растворах NaCl с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ на протяжении 6 часов.

После этого обработанные образцы глауконита отфильтровали, промыли дистиллированной водой и высушили ($t = 90^\circ\text{C}$, 2 часа).

2.4 Методы определения сорбционной емкости глауконита

2.4.1 Метод определения водопоглощения

Влагоемкость измерялась следующим образом [50]:

- емкость наполнялась водой;
- производилось взвешивание сита, диаметр которого меньше диаметра емкости;
- на сито положили 6 грамм глауконита и погрузили в емкость с водой;
- извлечение сита с минералом и его взвешивание.

Влажность глауконита (W , %) определяли по следующей формуле:

$$W = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100 \% , \quad (4)$$

где m_1 - масса глауконита, поглотившего воду;

m - масса сухого глауконита.

2.4.2 Определение нефтеемкости сорбента

Определение нефтеемкости исходного образца глауконита и термообработанного образца производилось по следующей методике. В воронку Бюхнера с резиновым шлангом помещали 8 г глауконита. Далее добавляли глауконит и наливали нефть на хлопчатобумажную ткань, находящуюся на дне воронки [50].

Извлечение сорбента на основе глауконита из нефти осуществляли через 5 минут.

При помощи не впитывающей нефть прокладки устанавливали пригруз. Затем глауконит взвешивали на аналитических весах.

Маслопоглощение глауконита (A , %) рассчитывали по формуле [29]:

$$A = \frac{P_T - P_0}{P_0} \cdot 100\% , \quad (5)$$

где P_T – масса сорбента после погружения в нефть, г;

P_0 – начальная масса сорбента, г.

Потери при измерениях бензина (6,61%), нефти (0,57%) [50].

2.5 Метод термогравиметрического анализа

Для того, чтобы установить, какое влияние оказывает термическая активация и химическая модификация на влагопоглощение глауконита, исходный образец минерала, а также термически и химически обработанный образец глауконита «выдерживали над насыщенным раствором $K_2Cr_2O_7$ с упругостью водяного пара 0,980 до установления равновесия в изотермических условиях» [51, с. 600].

Осуществление контроля над достижением равновесия выполнялось при использовании гравиметрического анализа. По названному методу также определяли количество адсорбированной воды.

В проведенном нами эксперименте по изучению процесса дегидратации образцов глауконита исходного, а также образцов глауконита, термически и химически обработанных, использовался прибор «синхронного термического анализа (ТГ-ДТА/ДСК) модели STA 449 F3 Jupiter, фирмы NETZSCH, в атмосфере азота.

Точность измерения температуры $0,1^\circ C$ определялась методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ)» [51, с. 600].

Выявленные в ходе исследования зависимости кривых дифференциально-сканирующей калориметрии и термической гравиметрии обрабатывались с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus и MS Excel. Затем после названной обработки данных были построены дифференциальные кривые dДСК и dТГ [51].

Экспериментальные исследования производились по программе нагрева со скоростью 10 К/мин в платиновых тиглях в среде газообразного азота класса 5 с расходом продувочного газа – 60 мл/мин [51].

2.6 Синтез сорбентов с магнитными и гидрофобными свойствами на основе глауконита

2.6.1 Синтез магнитных сорбентов

Для более легкого сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды компоненты сорбента глауконита смешивали с 5 масс. % Fe_2O_3 . Способ получения магнитных сорбентов на основе природного минерала включает термическую активацию при 400 и 1000°C.

Добавление Fe_2O_3 во время термической активации при 1000°C происходит механически после активации. При 1000°C магнитные свойства Fe_2O_3 исчезают. Нами было определено, что неодимовый магнит не реагирует с Fe_2O_3 , активированным при 1000°C, при этом оптимальная температура, при которой сохраняются магнитные свойства, составляет 400°C.

2.6.2 Синтез гидрофобных сорбентов

С целью получения плавающих сорбентов использовался метод гидрофобизации. Чтобы создать гидрофобные сорбенты, первичные, термообработанные и магнитные образцы глауконита нагревали при $t = 69-70^\circ\text{C}$. Нагревание продолжалось 2 часа, затем добавляли стеариновую кислоту в количестве 2, 3, 4, 5 и 6 масс. % при перемешивании.

2.6.3 Метод определения плавучести сорбента

Плавучесть сорбентов определялась при помощи метода, описанного Каменщиковым Ф. А. [29]. Стакан объемом 50 см³ на половину заполняли водой и помещали туда навеску сорбента массой 3 г.

Время контакта сорбента с водой составило: 1 серия – 6 часов; 2 серия – 12 часов; 3 серия – 24 часа; 4 серия – 36 часов; 5 серия – 48 часов; 6 серия – 92 часа. После того, как заданное время прошло, сорбент, который продолжал плавать на поверхности воды, собирали и отправляли для сушки в сушильный шкаф.

Температура была 69-70°C, сушка сорбента занимала 2 часа. Сушка производилась до постоянного веса и по разнице весов, определялось количество утонувшего сорбента.

2.6.4 Способ определения сорбционной емкости нефти и нефтепродуктов у гидрофобных и гидрофильных магнитных сорбентов на поверхности воды

При определении способности сорбента к поглощению нефти и нефтепродуктов с поверхности водопроводной и морской воды в емкость площадью 113 см² наливали нефть (II) и моторное масло (5W-40) высотой слоя 0,5 – 1,5 мм и на их поверхность наносили образцы глауконита, обработанные стеариновой кислотой, доза внесения – 1 г. Время контакта нефти и нефтепродуктов с сорбентом – 1 час.

Степень извлечения нефтепродукта из воды (E) рассчитывали по формуле:

$$E = \frac{(m_{исх} - m_{равн})}{m_{исх}} \times 100 \% \quad (6)$$

где $m_{исх}$ – масса в исходной воде, г/г;

$m_{равн}$ – равновесная (остаточная) масса в фильтрате, установленном в воде;

g – масса сухого сорбента, г;

V – объем воды, см³.

2.7 Синтез гранулированного и гранулированного магнитного сорбента на основе глауконита

Создание гранулированного сорбента происходило следующим образом. К исходному образцу глауконита и термически активированному при температуре 1000°C и 600°C (размер фракций 0,045–0,1 мм), вес каждого образца – 100 г, добавляли целлюлозный компонент (NaКМЦ) в количестве 5 масс. %, который предварительно был помещен в 50 см³ дистиллированной воды.

Полученные вещества продавливали через гранулятор диаметром 3 мм, в результате была получена гранулированная форма сорбента. Полученные гранулы сушили при комнатной температуре сутки.

Для создания магнитного гранулированного сорбента к исходному образцу глауконита (фракции от 0,045 до 0,1 мм) весом 100 г добавляли Fe_2O_3 в количестве 5 масс. %.

Затем полученное вещество термически активировали в печи ($t = 400^\circ\text{C}$, 2 часа), далее добавляли целлюлозный компонент (NaКМЦ) в количестве 5 мас. %, который разбавили в 50 см^3 дистиллированной воды.

Полученное вещество продавливали через гранулятор диаметром отверстий 3 мм. В результате была получена гранулированная форма сорбента.

2.8 Статистическая обработка экспериментальных результатов

Статистическую обработку результатов эксперимента после выявления и устранения систематических погрешностей и исключения грубых промахов проводили с использованием следующих метрологических параметров в соответствии с распределением Стьюдента [72].

Среднее значение единичных определений (\bar{x}) вычисляли по уравнению:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_1}{n}, \quad (7)$$

где x_i – величина единичного определения; n – число экспериментов.

Среднеквадратичное отклонение (S_r) – меру разброса результатов эксперимента относительно среднего значения вычисляли по уравнению:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_1 - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (8)$$

Дисперсию (S_r^2), которая характеризует воспроизводимость результатов эксперимента, находили по уравнению:

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (9)$$

Доверительный интервал ($\Delta\bar{x}$) был рассчитан по уравнению:

$$\Delta\bar{x} = \pm \frac{t(P, f) \cdot S_r}{\sqrt{n}}, \quad (10)$$

где $t(P, f)$ – коэффициент Стьюдента (t-критерий) при выбранной доверительной вероятности P и числе степеней свободы $f = n - 1$.

Относительное стандартное отклонение (Δ) находили по уравнению:

$$\Delta = S_r / \bar{x} \cdot 100 \%. \quad (11)$$

Относительная ошибка для значений в таблицах и данных кривых составила не более 10%.

Выводы по главе 2

Представлены характеристики исследуемых материалов. Описаны методики и методы, использованные для исследования физических, химических и структурных свойств исходного глауконита и сорбентов на его основе.

Приведена информация о способах химической и термической обработки глауконитового сырья.

Описаны методы синтеза сорбентов с магнитными и гидрофобными свойствами на основе глауконита, подобраны оптимальные количества добавок.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ГЛАУКОНИТА

3.1 Исследования структуры, размеров частиц и морфологии порошкового материала

Размеры частиц глауконита колеблются от 0,045 мм до 0,25 мм (рисунок 15).

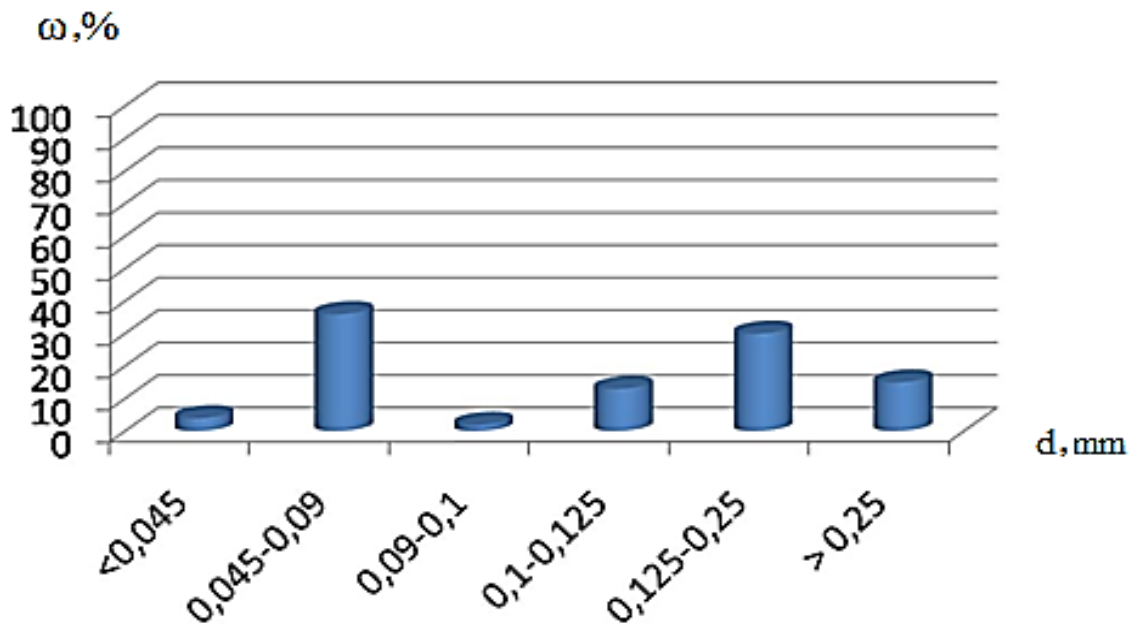


Рисунок 15 – Гистограмма распределения частиц глауконита по размерам (d – диаметр отверстия сита, ω, % – массовая доля фракций глауконита)

По фракционному составу частицы глауконита делятся на три группы:

1) наибольший процент приходится на частицы глауконита, размер которых варьируется от 0,045 до 0,09 мм, что соответствует 31,62% от общей массы образца;

2) доля частиц размером от 0,125 до 0,25 мм составляет 25,57% от общей массы образца;

3) фракция размером 0,25 мм составляет 15,34% от общей массы.

Различные фракции глауконита различаются по цвету. Более крупные экземпляры имеют более темную расцветку.

В ходе эксперимента было обнаружено унимодальное распределение размера частиц глауконита. После рассеивания ультразвуком крупные частицы размером в десятки микрометров осаждаются раньше.

После эксперимента крупные частицы не были обнаружены, однако приведена статистика по частицам, соответствующая диапазону измерений ZetasizerNanoZSP.

Обнаружено одномодовое распределение частиц глауконита по размерам (пик на диаграмме распределения интенсивности рассеяния света в зависимости от размера объекта). Средний размер частиц составляет 922 нм (0,9 мкм) (рисунок 16).



Рисунок 16 – Распределение размеров частиц образца глауконита, посчитанное по методу динамического светорассеяния, с пиком, соответствующим среднему размеру в 0,9 мкм

Таким образом, преобладающая доля частиц находится в микрометрическом диапазоне. Как показано на графике распределения интенсивности глауконита (рисунок 16), его интенсивность стабильна и равна 0%, а при пике глауконита (0,9 мкм) наблюдается его интенсивность (40%).

Также было обнаружено наличие частиц мелких (~ 1 мкм) и крупных ($\sim 10 - 30$ мкм) фракций. В контрастном режиме ВЕС (отраженные электроны) получили следующую интерпретацию изображения: в соответствии со средним атомным номером (чем больше атомный номер, тем светлее площадь), что позволило идентифицировать однородное распределение химических элементов. Что касается морфологии глауконита, то она разнообразна.

В порошке глауконита, не подвергнутом механическому измельчению, было продемонстрировано присутствие частиц произвольной формы поверхности (неправильной, вытянутой, полукруглой) и правильной огранки.

В ходе эксперимента было установлено, что глауконит имеет неоднородную внутреннюю структуру. Как показывает микрофотография (рисунок 17), поверхность глауконита неоднородна, неровна, шероховата, содержит микро-, мезо- и макропоры, полости, трещины.

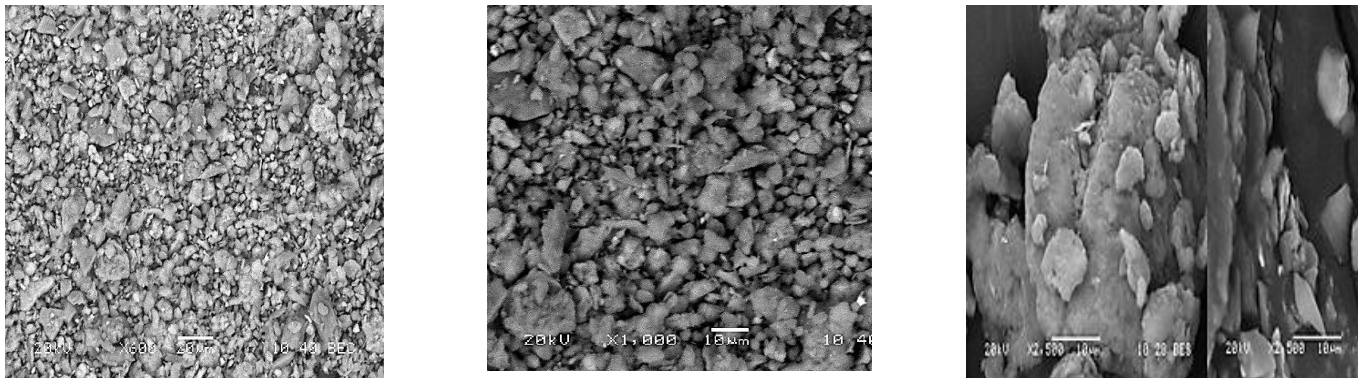


Рисунок 17 – Микрофотография поверхности глауконита

Структура и состав глауконита близки к текстуре слюды и имеют слоистую структуру.

3.2 Химический состав глауконита

Анализ химического состава глауконита проведен с помощью QuantExpress: присутствует семнадцать химических элементов, большинство из которых – кислород и кремний (таблица 4) [50].

Таблица 4 – Элементный состав природного минерала [50]

№ п/п	Химический элемент	Концентрация, масс. %
1	O	46,88
2	Na	0,14
3	Mg	1,41
4	Al	4,89
5	Si	30,77
6	P	0,35
7	S	0,01
8	Cl	0,02
9	K	2,99
10	Ca	1,53
11	Ti	0,37
12	Mn	0,02
13	Fe	10,57
14	Zn	0,01
15	Rb	0,02
16	Sr	0,02
17	Zr	0,01
Итого		100,01

Анализ содержания оксидов в составе образца, полученного после обработки измерений в программе GEO-QUANTM (таблица 5), позволил сделать заключение, что исследуемый минерал является гомогенной смесью оксидов [50].

Таблица 5 – Оксидный анализ состава глауконита по данным ПО GEO-QUANTM с учетом адсорбированной воды и потерь при прокаливании [50]

№ п/п	Формула	Концентрация, масс. %
1	Na ₂ O	0,16
2	MgO	2,06
3	Al ₂ O ₃	8,16
4	SiO ₂	58,07
5	P ₂ O ₅	0,71
6	SO ₃	0,03
7	K ₂ O	3,18
8	CaO	1,89
9	TiO ₂	0,54
10	MnO	0,02
11	Fe ₂ O ₃	13,33
12	ZnO	0,01
13	Rb ₂ O	0,02
14	SrO	0,02
15	ZrO ₂	0,01
H ₂ O адсорбированная		7,30
Потери при прокаливании		4,50%
Итого		99,98%

3.2.1 Фазовый состав глауконита

Анализ показаний рентгеновской дифрактометрии позволил определить фазовый состав образца глауконитового материала (рисунок 18). Установлены 3 фазы, состав и массовая доля которых представлены в таблице 6 [50].

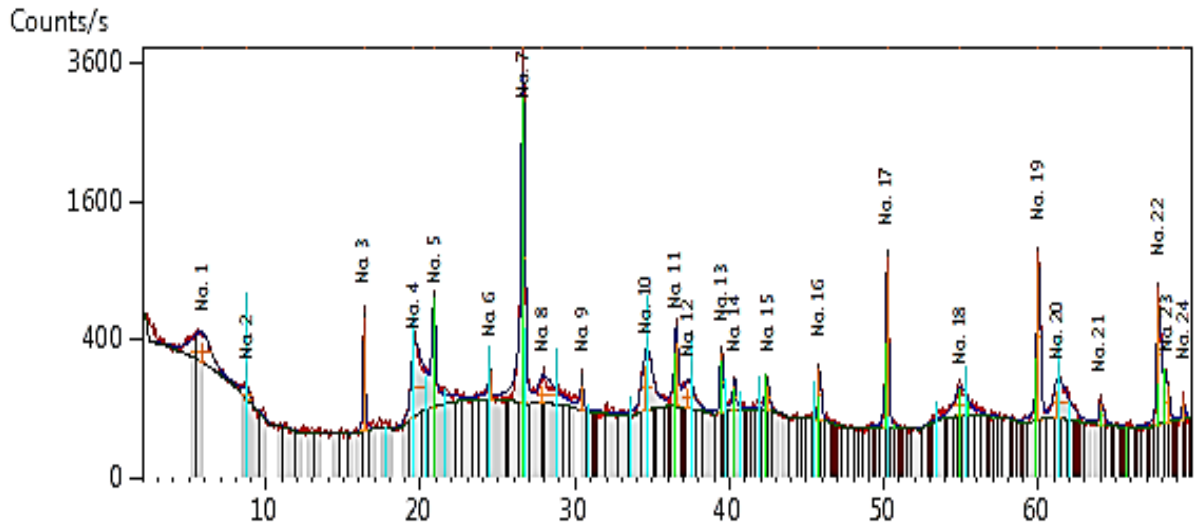


Рисунок 18 – Дифрактограмма на порошке глауконита

Сильный пик на диаграмме указывает на основные химические компоненты глауконита. В соответствии с визуальной корреляцией максимальных интенсивностей, фазы SiO_2 и $\text{K}(\text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ можно сравнить с фазами $\text{K}_{11.7}\text{Al}_{1.8}\text{Si}_{34.2}\text{O}_{72}$ (таблица 6).

Таблица 6 – Фазовый состав глауконита

Образец	Химическая формула	Доля кристаллической фазы, %
Глауконит исходный	SiO_2	45
	$\text{K}_{11.7}\text{Al}_{1.8}\text{Si}_{34.2}\text{O}_{72}$	10
	$\text{K}(\text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	45

Разница между ними составляет 45/45/10%, соответственно [50].

3.3 Исследование сорбционной способности глауконита

3.3.1 Исследования водопоглощения

В ходе эксперимента по изучению водопоглощения глауконитомнами были отобраны 3 фракции: 0,045–0,10 мм; 0,10–0,25 мм; >0,25 мм и исходный материал [50].

Максимальное водопоглощение фракциями глауконита наблюдалось в течение 5 минут, далее эта величина практически не менялась. Определено, что фракция глауконита, размер зерен в которой равняется 0,045–0,10 мм, поглощает самое значительное количество воды по сравнению с остальными фракциями других размеров (рисунок 19) [50]. Предельное насыщение образца исходного глауконита водой зафиксировано приблизительно спустя 35 минут с момента начала контактирования. По прошествии 40 минут значительных изменений в водопоглощении не было выявлено. 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 [50].

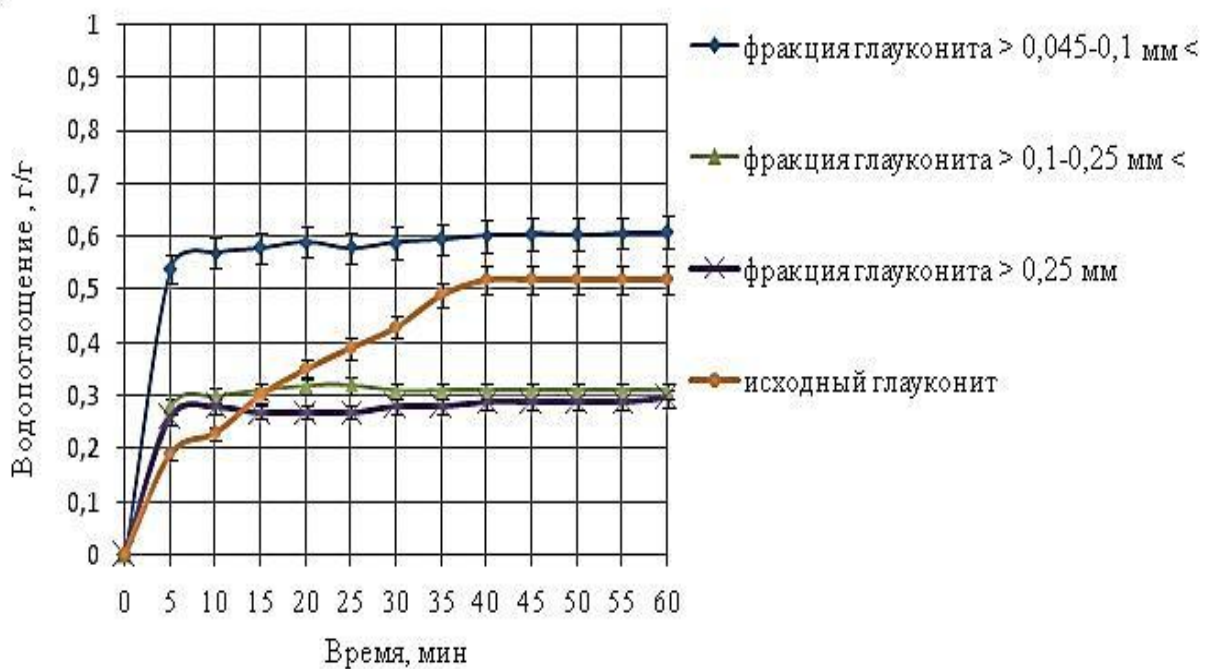


Рисунок 19 – Водопоглощение различных фракций глауконита

3.3.2 Исследования поглощения нефти и нефтепродуктов

Результаты поглощения нефти и нефтепродуктов образцами природного минерала глауконита в зависимости от времени контакта и размера частиц показаны на рисунке 20. В первые пять минут наблюдается резкое нефтепоглощение глауконитом. Дальнейшее увеличение времени контакта для

образца глауконита с размером частиц 0,045–0,1 мм сопровождается существенным ростом поглощения нефти. В то время как для образцов с размерами частиц 0,10–0,25 мм и более 0,25 мм характерно незначительное повышение нефтепоглощения [50].

На основании результатов проведенного исследования можно заключить, что прослеживается четкая зависимость нефтепоглощения от размеров глауконитовых частиц. По шкале роста поглощения нефти и нефтепродуктов рассматриваемые образцы минерала глауконита можно расположить в такой ряд: «0,10–0,25 мм < 0,25 мм и более < 0,045–0,10 мм» [50, с. 45]

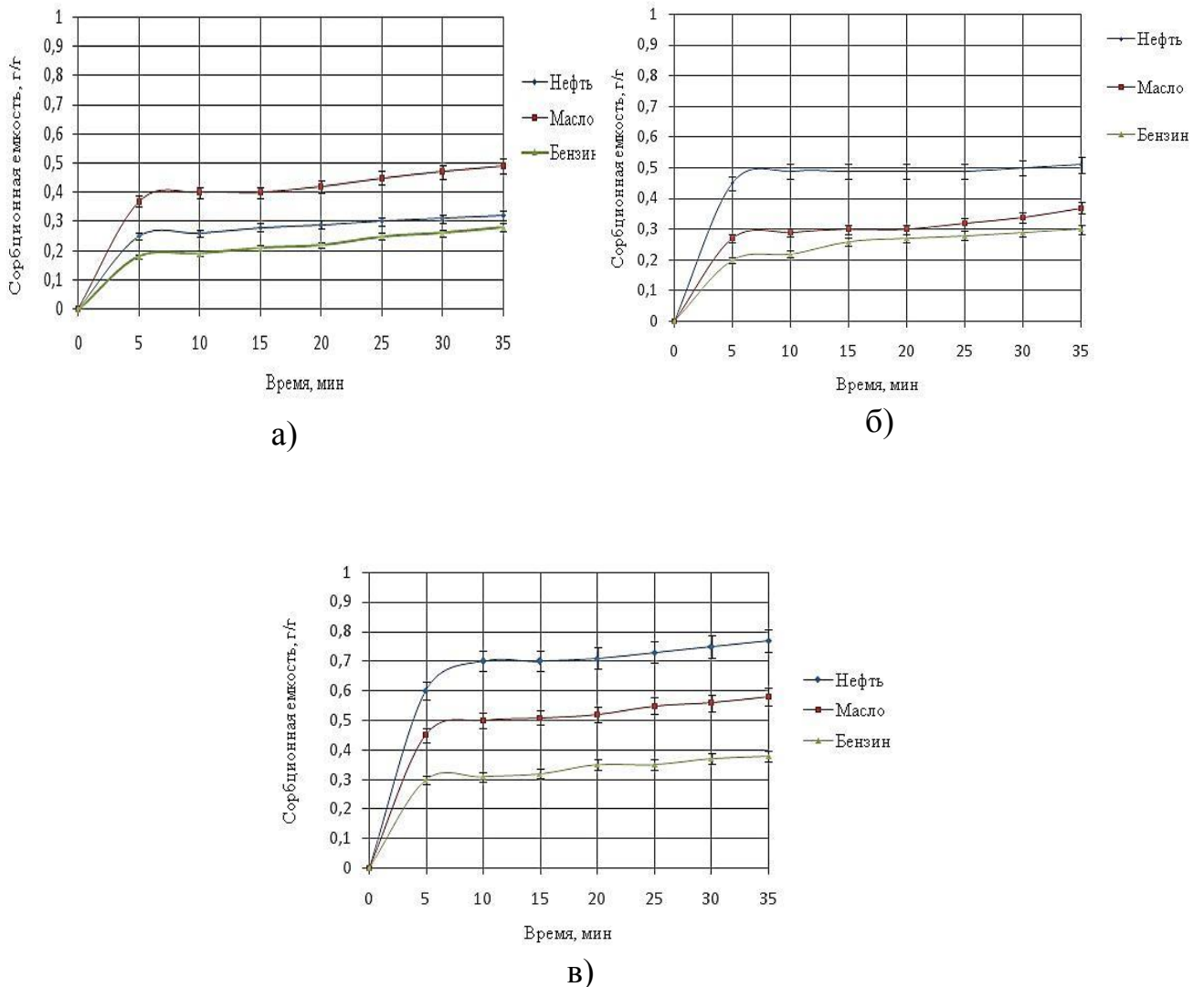


Рисунок 20 – Зависимость поглощения нефти и нефтепродуктов от времени контакта глауконита: а) фракция >0,25 мм, б) фракция 0,10–0,25 мм, в) фракция 0,045–0,10 мм

. В ходе эксперимента по поглощению нефти и нефтепродуктов, было определено, что фракция с размером частиц 0,045-0,1 мм дает наилучший результат. Фракция с размером частиц 0,045–0,10 мм поглощает максимальное количество воды, нефти и нефтепродуктов благодаря более высокой пористости по сравнению с остальными фракциями (таблица 7). Поэтому именно данный образец глауконита (0,045-0,10 мм) подвергся термической активации и химической обработке [50].

Таблица 7 – Характеристика исходного глауконита

Наименование образца	Глауконит исходный (0,045-0,10 мм)	Глауконит (0,1-0,25 мм)	Глауконит (более 0,25 мм)
Истинная плотность, г/см ³	2,710	2,201	2,107
Средняя плотность порошка, г/см ³	1,794	1,671	1,680
Пористость, %	33,800	26,533	23,700

3.4 Изучение сорбционной способности химически обработанного глауконита

3.4.1 Влияние химической обработки глауконита на адсорбцию нефти

На рисунке 21 видно, что нефтепоглощение у глауконита, который был химически активирован при помощи NaOH, лучше, чем у образца, обработанного HCl и NaCl. Активация глауконита NaOH увеличивает поглощение масла примерно в 2,33 раза, чего не наблюдается для NaCl и HCl. Образцы глауконита, обработанные NaCl и HCl, хуже поглощают нефть. Для глауконита, химически активированного NaOH, напротив, характерно увеличение поглощения нефти.

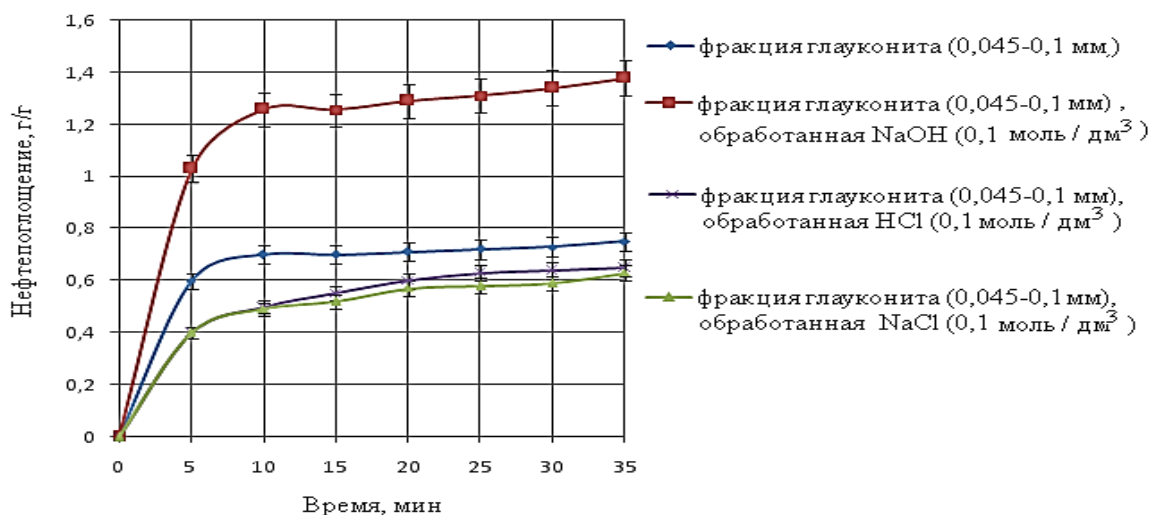


Рисунок 21 – Зависимость поглощения нефти, масла и бензина от времени контакта химически обработанных образцов глауконита с размером частиц 0,045–0,1 мм

3.4.2 Рентгенофазовый анализ химически активированного глауконита

Результаты рентгенофазового анализа образцов глауконита, подвергшихся химической обработке, представлены на рисунке 22а и 22б и в таблице 8.

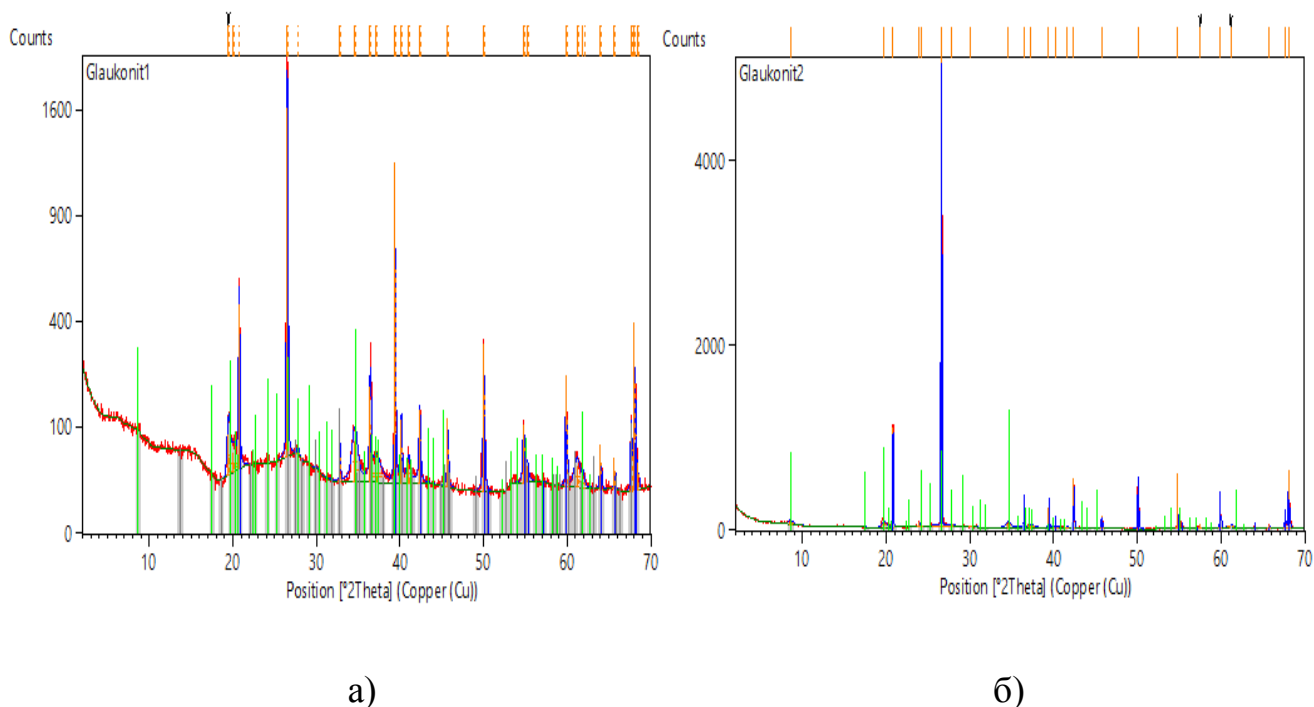
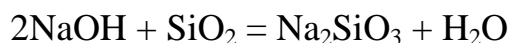


Рисунок 22 – Дифрактограмма на порошке глауконита, химически обработанного: а) HCl, б) NaOH

Таблица 8 – Фазовый состав химически активированного глауконита

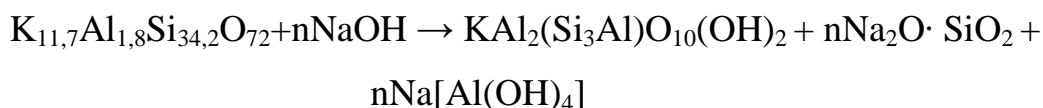
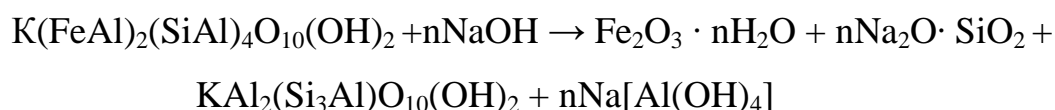
Образец глауконита	Химическая формула	Доля кристаллической фазы, %
Обработанный HCl	SiO ₂	25
	Fe ₂ O ₃	<1
	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	74
Обработанный NaOH	SiO ₂	32
	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	68

Видно, что доля кристаллического SiO₂ уменьшилась с 45 до 32% для образца, обработанного раствором NaOH, что, вероятно, связано с взаимодействием оксида с раствором щелочи с образованием силикатов:



В приведенном фазовом составе (таблица 10) натрий отсутствует, очевидно, Na₂SiO₃ находится в аморфном или нанокристаллическом состоянии.

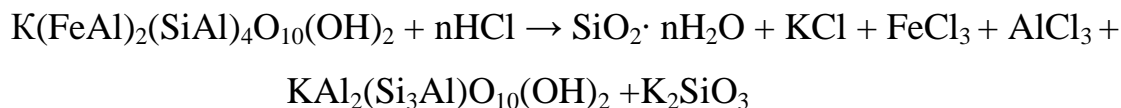
Химические превращения двух фаз исходного глауконита протекают по схемам:



Нефтепоглощение глауконитом, обработанным NaOH, увеличилось по сравнению с исходным образцом, что может быть связано с увеличением удельной поверхности и межслоевого расстояния в структуре.

Для образца глауконита, обработанного раствором соляной кислоты, также наблюдается уменьшение SiO₂ с 45 до 25 %, а также отсутствие калия и железа (III) по сравнению с фазовым составом исходного глауконита (таблица 8).

Вероятно, объясняется это тем, что при химической активации HCl происходит удаление обменных катионов (K^+ , Fe^{3+}) и увеличению числа дефектов в кристаллической структуре глауконита. Возможные химические реакции, протекающие при активации HCl глауконита:



Образование Fe_2O_3 может осуществляться по схеме:



Поглощение нефти образцом глауконита, активированного соляной кислотой, незначительно уменьшилось по сравнению с исходным глауконитом.

Возможно, это связано с образованием $SiO_2 \cdot H_2O$ в гелеобразном состоянии, что приводит к уменьшению числа активных центров. 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.

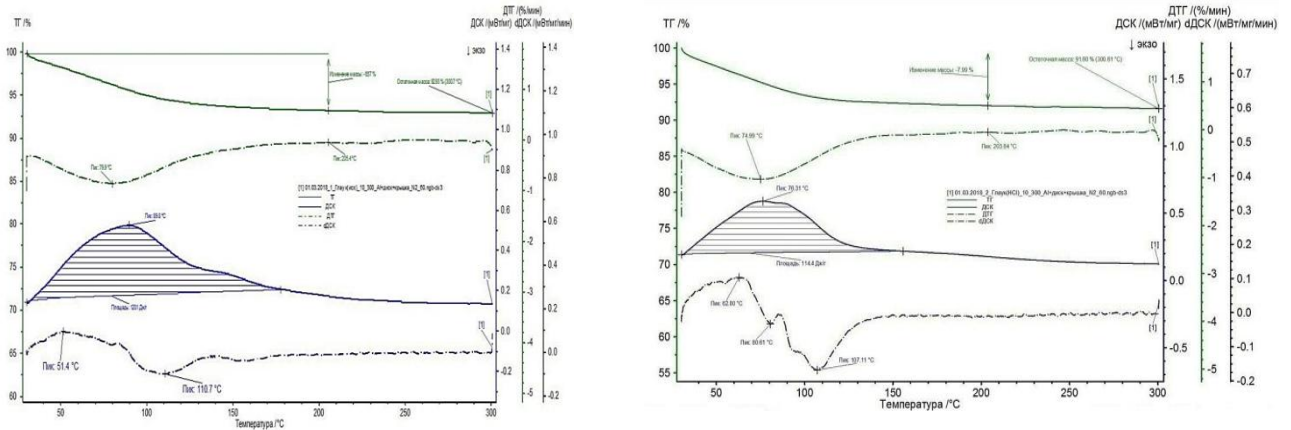
3.4.3 Исследование состояния воды в химически обработанных образцах глауконита методом термического анализа

Результаты проведенного термического анализа показывают термограммы. На кривые нагревания оказывают влияние химический состав природного минерала глауконита и особенности его структуры. На рисунке 23 показаны кривые нагревания образца исходного глауконита и образца минерала, прошедшего химическую обработку.

Процесс удаления воды сопровождается эндотермическим эффектом и потерей массы [51].

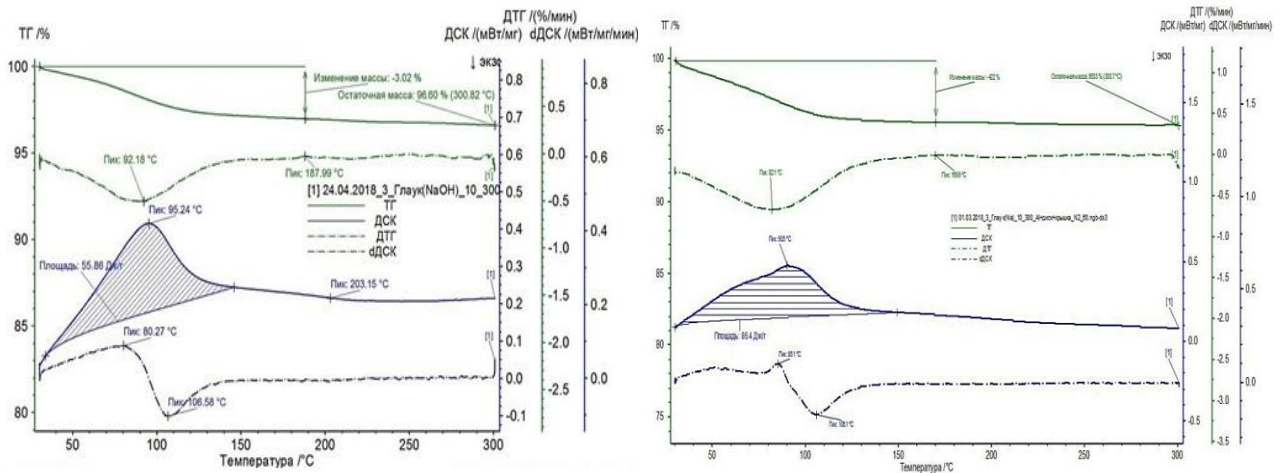
Обработка глауконита химическими соединениями привела к увеличению теплового эффекта процесса дегидратации. При нагревании потеря массы

образцов глауконита обработанных NaCl и NaOH уменьшилась по сравнению с исходным, а обработанного HCl – увеличилась (рисунок 24).



а)

б)



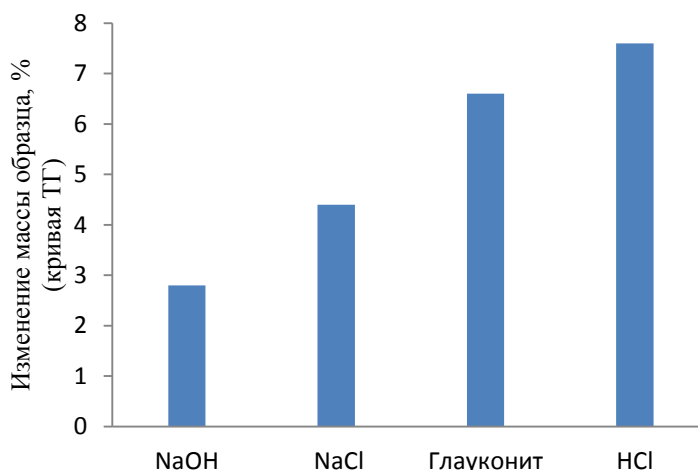
в)

г)

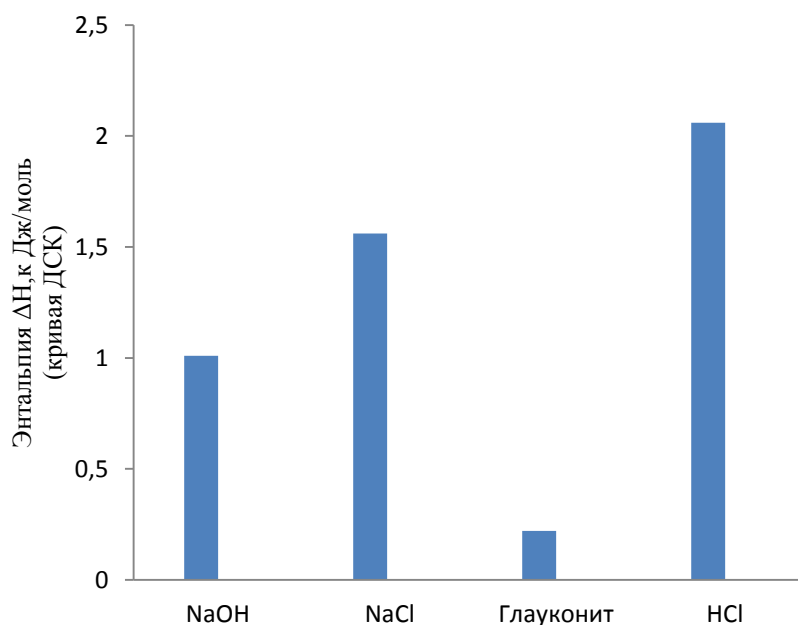
Рисунок 23 – Термоаналитические кривые глауконита: а) исходного; б) активированного соляной кислотой; в) активированного гидроксидом натрия; г) модифицированного хлоридом натрия

Определены интервалы температур удаления воды для химически обработанных образцов: гидроксидом натрия – 35–148°C, соляной кислотой – 30–156°C, хлоридом натрия 30–150°C. Максимальная температура удаления влаги для исходного глауконита составляет 179°C.

Потеря массы в последнем случае – наименьшая. Щелочная активация рассматриваемого минерала меняет его состав, что, предположительно, сопровождается образованием алюмосиликатов.



а)



б)

Рисунок 24 – Изменение массы химически обработанных образцов глауконита (а); изменение энтальпии дегидратации химически обработанных образцов глауконита (б)

По кривым ТГ рассчитана степень превращения α (отношение массы на момент времени t к общему изменению массы в конце процесса) в зависимости от температуры.

Полученные зависимости имеют S-образную форму, что свидетельствует о сложном характере взаимодействия молекул воды с глауконитом и предполагает различную скорость выделения воды на разных ступенях дегидратации [32, 98].

Логарифмическая зависимость степени превращения вещества (α) от температуры $\lg \alpha = f(1/T)$ представлены на рисунке 25.

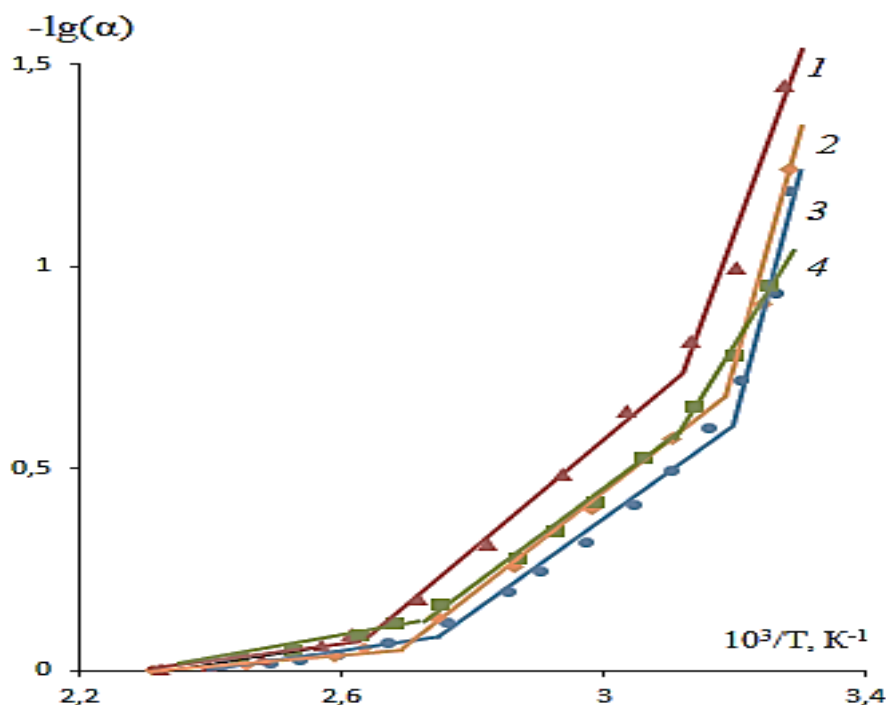


Рисунок 25 – Зависимость $(-\lg \alpha)$ от $1/T$ для образцов глауконита:

- 1 - обработанный NaOH, 2 - обработанный NaCl, 3 - обработанный HCl,
4 - исходный

Количественную оценку форм связи влаги в образцах глауконита проводили по данным кривым. По графическим зависимостям $(-\lg \alpha)$ от величины $(10^3/T)$ определили три ступени дегидратации образцов, которые соответствуют высвобождению влаги с различной формой и энергией: I ступень – участок, на котором происходит нагрев и удаление свободно связанной влаги, молекул воды дальней гидратации с диполь-дипольным взаимодействием; II ступень – участок, где удаляется адсорбционно и осмотически-связанной влаги; III ступень – участок, соответствующий удалению химически связанной воды (ближняя гидратация) [32, 98].

В таблице 9 представлены «количественные характеристики кинетически неравноценных молекул воды для исходного и химически обработанных образцов глауконита в состоянии предельного набухания ($\alpha_w = 0,980$)» [51, с. 602].

Таблица 9 – Количественные характеристики кинетически неравновесной воды в образцах глауконита при $\alpha_w=0,980$

Степень дегидратации	ΔT , К	Δt , °С	$\Delta \alpha$	Массовая доля удаляемой влаги, %
Исходный				
1	303–333	30–60	0–0,375	37,5
2	333–373	60–100	0,375–0,779	40,4
3	373–433	100–160	0,779–1	22,1
Обработанный HCl				
1	303–316	30–43	0–0,252	25,2
2	316–363	43–90	0,252–0,775	52,3
3	363–433	90–160	0,775–1	22,5
Обработанный NaCl				
1	303–325	30–52	0–0,295	29,5
2	325–373	52–100	0,295–0,847	55,2
3	373–433	100–160	0,847–1	15,3
Обработанный NaOH				
1	303–320	30–47	0–0,161	16,1
2	320–380	47–107	0,161–0,798	63,7
3	380–433	107–160	0,798–1	20,2

Результаты, зафиксированные в таблице 9, отражают следующее: «доля слабосвязанной воды в образцах глауконита уменьшается при обработке NaOH в 2,3 раза, HCl в 1,49 раза, NaCl в 1,27 раза по сравнению с исходным образцом.

Доля среднесвязанной воды, наоборот, увеличивается при обработке HCl в 1,29 раза, NaCl в 1,34 раза и NaOH в 1,58 раза. Доля прочносвязанной воды уменьшается в 1,44 раза при модифицировании глауконита хлоридом натрия, в 1,09 раза при активации NaOH и при кислотной активации практически не меняется» [51, с. 602-603].

«Химическая активация кислотами сопровождается удалением мелких фракций и заменой ионов щелочных, щелочноземельных металлов, железа и

алюминия на катионы водорода. При этом происходит частичная деструкция и уменьшение механической прочности сорбента [8, 9]. При щелочной обработке также происходит вымывание мелких фракций, химическое взаимодействие с образованием новых фаз [10, 11]» [51, с. 599].

3.5 Влияние термической активации глауконита на его влаго- и нефтеемкость

3.5.1 Влияние термической активации глауконита на его водопоглощение

На рисунке 26 приведены кривые зависимости водопоглощения фракции 0,045–0,10 мм природного минерала от времени.

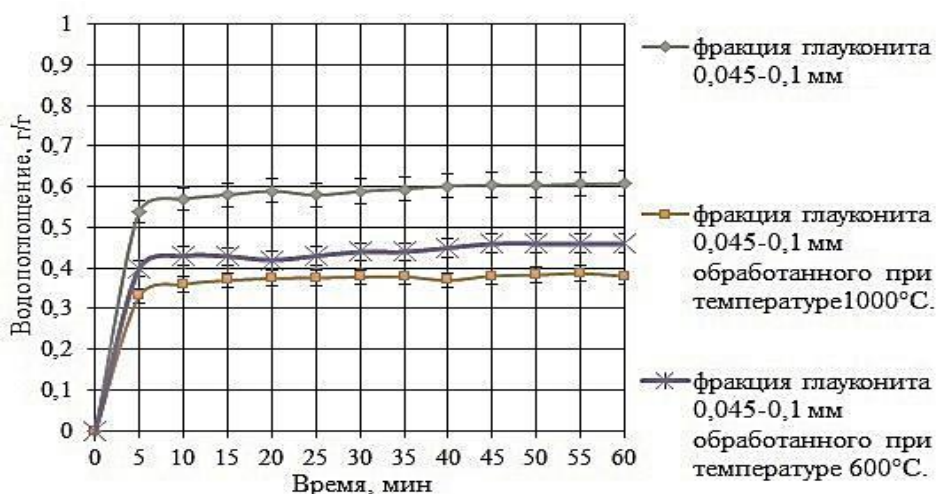


Рисунок 26 – Водопоглощение образцов глауконита

Термическая активация минерала уменьшает водопоглощение в 1,3 раза при $t=600^{\circ}\text{C}$ и в 1,6 раза при $t=1000^{\circ}\text{C}$. Вероятно, это связано с разрушением адсорбционных центров, удерживающих молекулы воды в структуре глауконита [52].

3.5.2 Исследование состояния воды в термически обработанных образцах глауконита методом термического анализа

В результате термического анализа влагонасыщенных образцов исходного и термически активированных (при 600 и 1000°C) были получены термограммы.

Термоаналитическая кривая образца глауконита исходного представлена на рисунке 27.

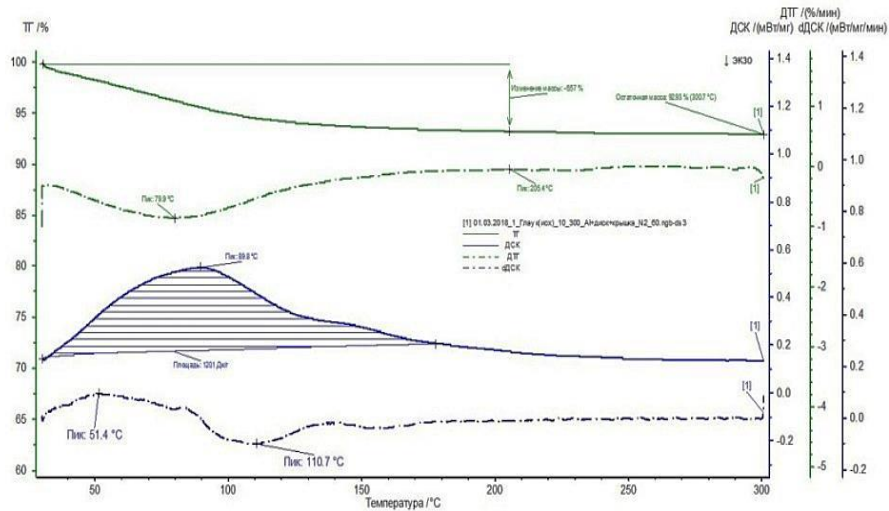


Рисунок 27 – Термоаналитическая кривая влагонасыщенного образца глауконита
ИСХОДНОГО

При термической активации образцов глауконита при 600 и 1000°C на термограммах отсутствуют тепловые эффекты. Из анализа термоаналитических кривых следует, что минерал претерпевает структурные изменения, приводящие к уменьшению расстояния между слоями.

Доказано, что термическая активация глауконита препятствует влагонасыщению. Из рисунка 28 видно, что на кривой ДСК отмечается один эндотермический эффект, при этом происходит поглощение тепла, а также изменяется масса исходного образца глауконита на кривой ТГ.

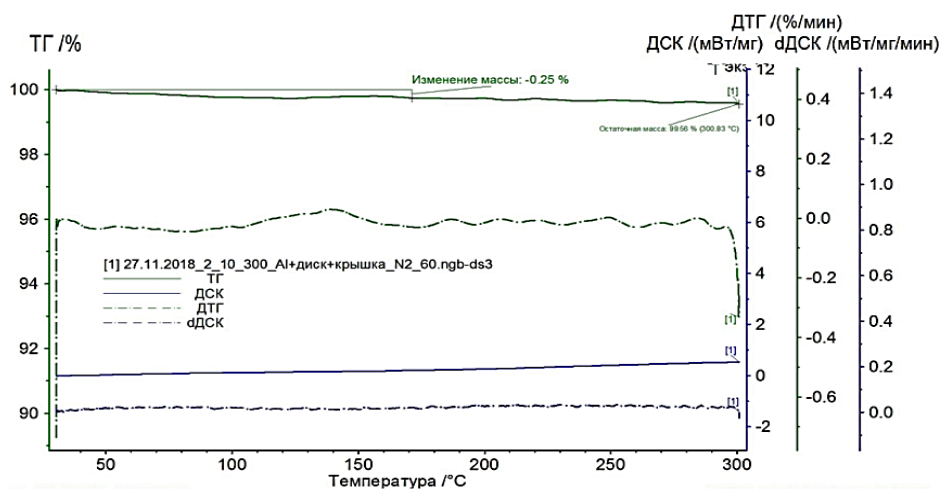


Рисунок 28 – Термоаналитические кривые минерала глауконита
водонасыщенного, активированного при 1000°C

Тепловой эффект соответствует удалению воды из образца глауконита. Площадь пика dДСК пропорциональна изменению энтальпии реакции и массе образца глауконита и обратно пропорциональна его температуропроводности. Выделение основного количества адсорбированной и межслоевой воды наблюдается в интервале температур 30–179°C. Энтальпия дегидратации исходного образца глауконита составляет 0,12 Дж/кг (кривая ДСК).

Потеря массы составляет 6,6 % (кривая ТГ). Полученные результаты свидетельствуют о том, что для исходного образца глауконита характерна гидратационная способность, определяемая полярными центрами в структуре и их доступностью. Этот факт, вероятно, будет влиять на процессы поглощения нефти и нефтепродуктов из водных систем [50].

Термическая активация образца глауконита сопровождается отсутствием энтальпии ΔH и незначительным изменением массы по отношению к исходному образцу минерала. В составе и структуре глауконита происходят изменения при термической обработке, что ведет к значительному уменьшению гидратационных центров, способных поглощать воду.

3.5.3 Нефтеемкость обожженного глауконита

Влияние термической активации глауконита на нефтеемкость изучали на образцах глауконита фракции 0,045–0,1 мм. На рисунке 29 показано нефтепоглощение термоактивированного глауконита в зависимости от времени.

«При анализе результатов поглощения нефти и нефтепродуктов термически обработанными образцами глауконита, были установлены следующие особенности.

Поглощение нефти и нефтепродуктов образцом глауконита, термически обработанным при 1000°C, характеризуется большими величинами по сравнению с образцом, полученным при 600°C. Активация глауконита при 1000°C примерно в 1,4 раза увеличивает маслопоглощение по сравнению с аналогичной величиной при 600°C.

Нефтепоглощение уменьшается после термической обработки глауконита при 600°C в 1,3 раза и увеличивается в 1,25 раз при температуре 1000°C по сравнению с исходным образцом» [50, с. 45] (рисунок 29).

При анализе данных нефтепоглощения можно заключить, что, с одной стороны, происходит уменьшение поглощения нефти, с другой стороны, наблюдается незначительный рост поглощения масла и бензина. Следовательно, после термической активации происходит увеличение поглощения нефти, масла и бензина в 1,2–1,7 раз.

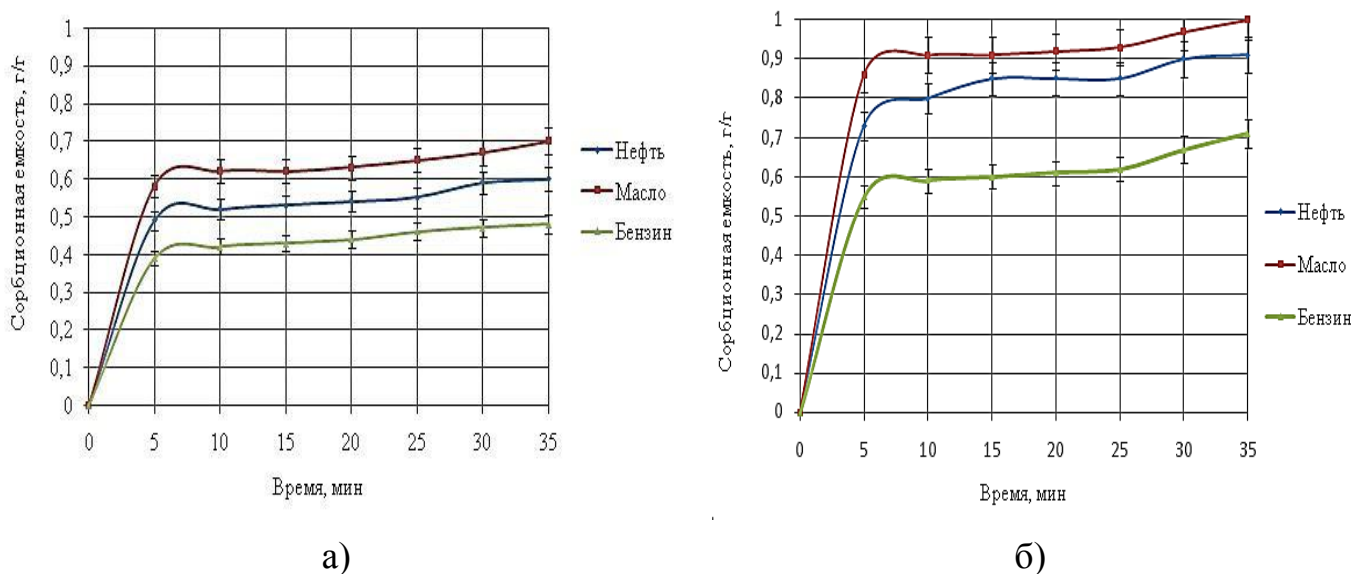


Рисунок 29 – Поглощение нефти и нефтепродуктов образцом глауконита термоактивированного: а) 600°C ; б) 1000°C

3.5.4 Состояние поверхности обожженного глауконита

«Термическая обработка фракций глауконита с размером частиц 0,045–0,1 мм при 600°C в течение 2 часов приводит к изменению их поверхности» [50, с. 46] (рисунок 30 – а, б). «Термическая активация, происходящая при температуре 1000°C , является причиной возникновения «на поверхности частиц глауконита пор большого размера и трещин» (рисунок 30 – в) [50, с. 46].

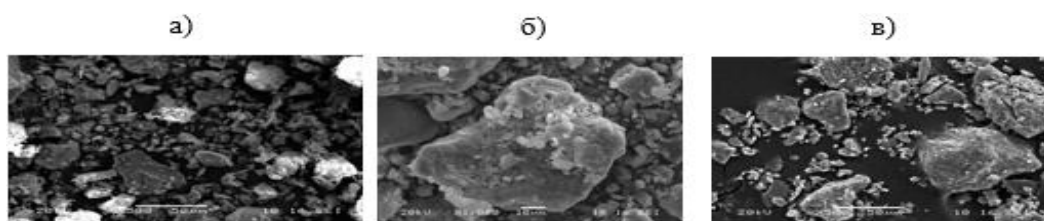


Рисунок 30 – Микрофотографии образцов глауконита исходного с размером частиц 0,045–0,1 мм (а), термически обработанных при температуре 600°С (б) и 1000°С (в)

В результате измерения удельной поверхности термически обработанного глауконита было обнаружено, что удельная поверхность глауконита уменьшается от исходного значения. Термическая активация глауконитовой фракции (0,045–0,10 мм) при 1000°С увеличивает объем пор в 1,1 раз (таблица 10).

Таблица 10 – Характеристика исходного и термически активированного глауконита

Наименование образца	Глауконит исходный (0,045-0,10 мм)	Глауконит (0,045-0,10 мм), обожженный при 600°С	Глауконит (0,045-0,10 мм), обожженный при 1000°С
Истинная плотность, г/см ³	2,71	2,31	2,62
Средняя плотность порошка, г/см ³	1,794	1,722	1,587
Удельная поверхность, см ² /г	7257	6399	3270
Средний диаметр частиц, мкм	3,10	4,10	7,0
Абсолютное отклонение, см ² /г	± 4,10	± 6,30	± 2,3
Относительное отклонение, %	± 0,10	± 0,10	± 0,1
Пористость, %	33,80	25,45	39,42

Появление таких дефектов на поверхности частиц ведет к увеличению сорбции нефти и нефтепродуктов глауконитом.

После прокаливания образцов глауконита их цвет поменялся с зеленого на желтый (600°C) и красно-коричневый (1000°C) (рисунок 31).



Рисунок 31 – Влияние термической активации на цвет глауконита: (а) термически обработанного при температуре 600°C и (б) при температуре 1000°C

Для создания гидрофобных, гидрофобных магнитных, гранулированных и гранулированных магнитных сорбентов был выбран термически активированный глауконит, а не химически активированный и модифицированный глауконит, поскольку целью нашей исследовательской работы является создание безопасных, с точки зрения экологии, природных сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов. Сорбенты, модифицированные или активированные химическим путем, сами по себе являются угрозой для экологического состояния окружающей среды.

3.5.5 Рентгенофазовый анализ термически активированного глауконита

По данным рентгенофазового анализа был определен фазовый состав образцов глауконита, термически активированных при 400 , 600 и 1000°C .

Сильный пик на дифрактограммах показывает основные химические составляющие термически активированного глауконита (рисунок 32).

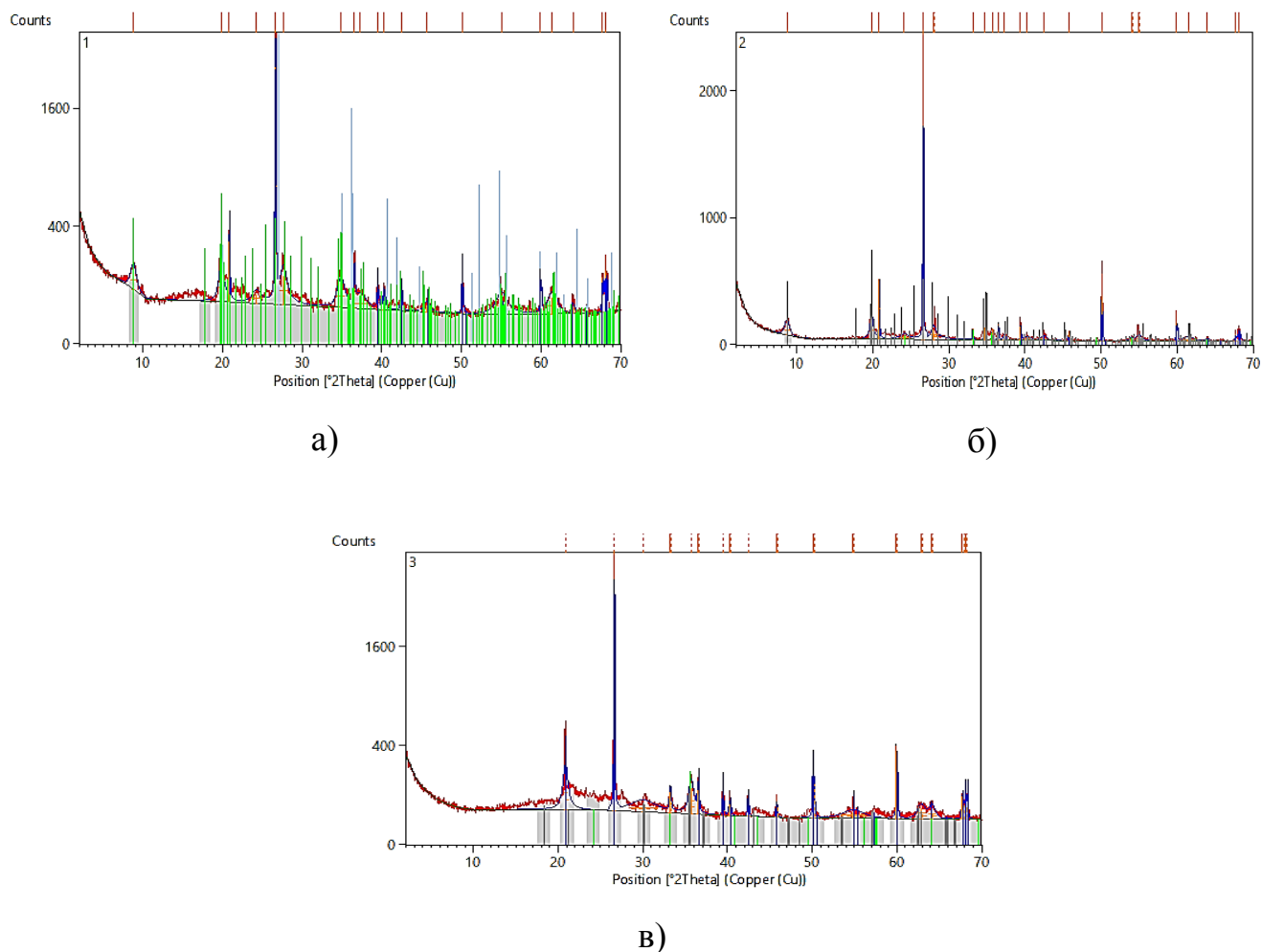


Рисунок 32 – Дифрактограмма на порошке глауконита, термически обработанного: а) при 400°С, б) при 600°С, в) при 1000°С

Проведенный анализ глауконита по его кристаллоструктурным характеристикам позволил определить качественный фазовый состав, характерный для образцов минерала, активированных при 400, 600 и 1000°С (таблица 11).

Термическая активация глауконита меняет его фазовый состав. Как видно из таблицы 11, в результате термической активации образцов глауконита кристаллическая фаза SiO_2 уменьшается. При нагревании SiO_2 взаимодействует с оксидами Al_2O_3 и K_2O . Это приводит к увеличению кристаллической фазы $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9)(\text{OH})_3$.

Данный процесс может быть выражен следующим химическим уравнением реакции:



Таблица 11 – Фазовый состав термически активированного глауконита

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

Из данных фазового анализа глауконита (таблица 11) видно, что оксид железа (III) отсутствует, вероятно, он находится в аморфном или нанокристаллическом состоянии и поэтому методом рентгенофазового анализа не идентифицируется. В процессе термической активации оксид железа Fe₂O₃ из аморфного состояния переходит в кристаллическое состояние (таблица 11).

Кристаллическая фаза Fe₂O₃ появляется после прокаливания при 600°C. Дальнейшее увеличение температуры до 1000 °C приводит к существенному росту доли кристаллической фазы Fe₂O₃ и образованию новой фазы Fe₃O₄ (1%). Можно предположить возможность протекания процесса термического разложения оксида железа Fe₂O₃ по уравнению: $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$.

3.6 Гидрофобизация

3.6.1 Влияние гидрофобизации на плавучесть сорбента

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. Исследование плавучести полученных гидрофобных сорбентов через 92 часа контакта с водой представлены на рисунке 33.

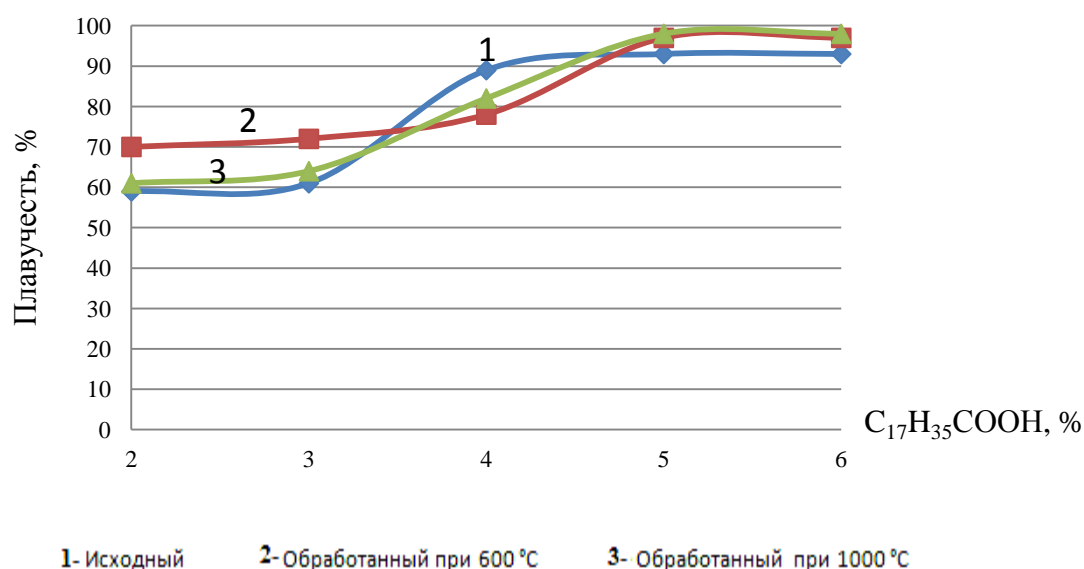


Рисунок 33 – Зависимость плавучести образцов глауконита от количества гидрофобизатора

Увеличение доли гидрофобного агента ведет к возрастанию плавучести сорбентов в следующем ряду: глауконит при 100°С < глауконит, термически активированный при 1000°С < глауконит, обработанный при температуре 600°С.

При массовой доле гидрофобного агента 5% отмечаются наименьшие потери массы у всех трех гидрофобных сорбентов, но для сорбента, термически активированного при 600°С, этот показатель лучший (рисунок 34) [62].

С использованием программы StatisticaNeuralNetworks был построен трехмерный график зависимости плавучести сорбентов на основе глауконита от массовой доли гидрофобизатора и температуры.

Видно, что при возрастании массовой доли стеариновой кислоты от 2 до 5% плавучесть сорбентов увеличивается. Температура обжига глауконита не сильно влияет на плавучесть.

При добавлении к глаукониту стеариновой кислоты в количестве более 4% во всем интервале температур обжига можно получить сорбент с плавучестью более 90%.

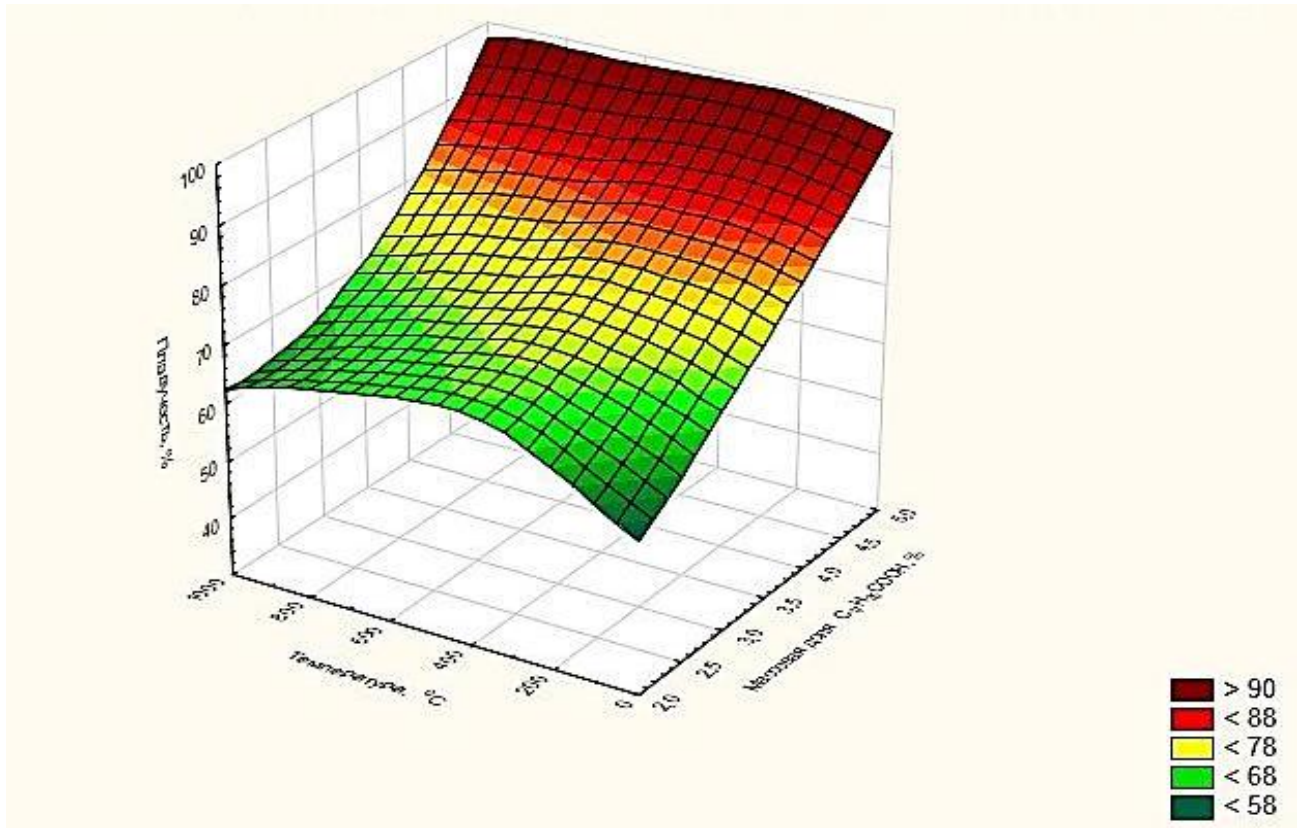


Рисунок 34 – Поверхность отклика выходного параметра (плавучесть) и изолинии ее сечений в зависимости от температуры и массовой доли стеариновой кислоты

Как видно из таблицы 12, после гидрофобизации сорбента стеариновой кислотой, плавучесть образцов глауконита на поверхности воды определяли по времени его удерживания наплаву (92 ч).

Максимальная потеря массы за это время составила 7% от массы нанесенного на поверхность воды исходного образца глауконита, модифицированного стеариновой кислотой.

Полученные экспериментальные результаты позволили изучить плавучесть термически активированных сорбентов и обработанных стеариновой кислотой при различном времени контакта с поверхностью воды.

Термическая активация глауконита при 600 и 1000°C увеличивает плавучесть в 1,05 раза, если сравнивать с исходным глауконитом.

Потеря массы во время плавучести показывает, что сорбенты глауконита, термически активированные, теряют массу после 24 часов, в то время как исходный образец глауконитового сорбента начинает терять массу через 6 часов.

Таблица 12 – Потеря массы гидрофобных сорбентов во времени

Время (ч) \ Сорбент (г)	6	12	24	36	48	92
Исходный образец глауконита (0,045-0,10 мм) + 5 % $C_{17}H_{35}COOH$	2,895	2,811	2,802	2,802	2,800	2,800
Исходный образец глауконита (0,045-0,10 мм) + (t = 600 ⁰ C) + 5% $C_{17}H_{35}COOH$, %	3,000	3,000	2,934	2,933	2,931	2,931
Исходный образец глауконита (0,045-0,10 мм) + (t = 1000 ⁰ C) + 5% $C_{17}H_{35}COOH$	3,000	3,000	2,908	2,907	2,905	2,901

Стеариновая кислота заполняет трещины, появившиеся в структуре глауконита после термической активации, и частично покрывает поры. Это способствует более продолжительному нахождению сорбента на водной поверхности.

3.6.2 Влияние гидрофобизации на поверхность глауконита

Для определения гидрофобности были выбраны сорбенты (с фракцией 0,045-0,1 мм), модифицированные стеариновой кислотой, массовая доля которой составляла 5%. При нанесении капли воды на поверхность образцов полученных сорбентов наблюдается, что нанесенная жидкость не растекается по поверхности и сохраняет форму капли (рисунок 35).

Поверхность сорбента, на которой вода образует тупой краевой угол, является гидрофобной, и вода на такой поверхности находится в виде шариков. Как видно из приведенных фотографий, краевой угол смачивания для всех

сорбентов больше 90° . Это предотвращает взаимодействие молекул воды с поверхностью сорбента.

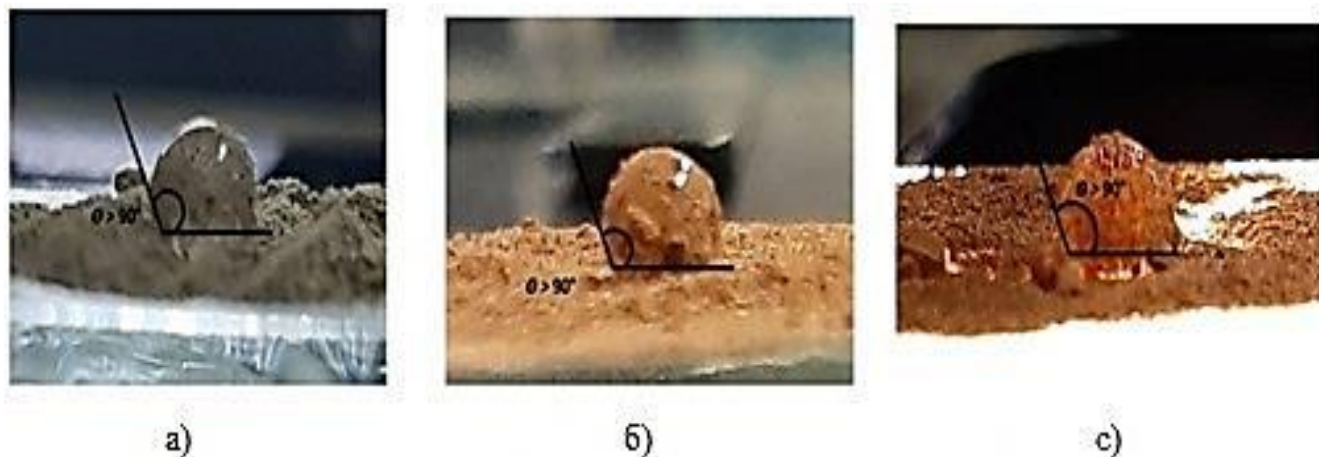


Рисунок 35 – Краевой угол смачивания гидрофобных сорбентов:

а) глауконит; б) глауконит, термически активированный при 600°C ; с) глауконит, термически активированный при 1000°C

На миктофотографии видно, что поверхность глауконита покрыта стеариновой кислотой, но поры закрыты не полностью (рисунок 36).

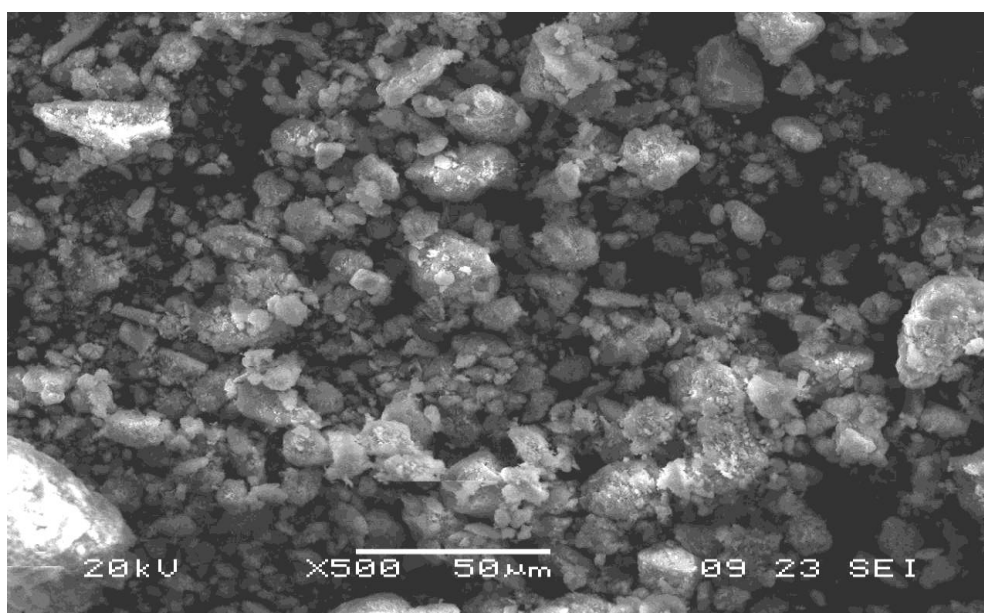


Рисунок 36 – Миктофотография поверхности гидрофобного сорбента на основе глауконита

Изменение состояния поверхности за счет модифицирования гидрофобным агентом придает новые свойства сорбентам, такие как несмачиваемость водой,

возможность долгое время находиться на поверхности воды и изменение механизма взаимодействия с нефтью по сравнению с исходным минералом.

3.6.3 Влияние гидрофобизации на сорбционную способность на твердой поверхности

Результаты (рисунок 37) показали, что адсорбционная емкость нефти и нефтепродуктов на порошкообразных сорбентах после гидрофобизации уменьшается в среднем на 40% вследствие изменения состояния глауконита. Поры сорбента закрыты слоем гидрофобизатора, что и приводит к уменьшению сорбции.

Но как видно из рисунка 35в, образец глауконита, термически активированный при 1000°C после гидрофобизации, лучше поглощает нефть и нефтепродукты по сравнению с образцами глауконита исходного и термически активированного при 600°C , обработанными гидрофобным агентом, что обусловлено дефектами поверхности, которая сильно разрушена после воздействия температуры 1000°C .

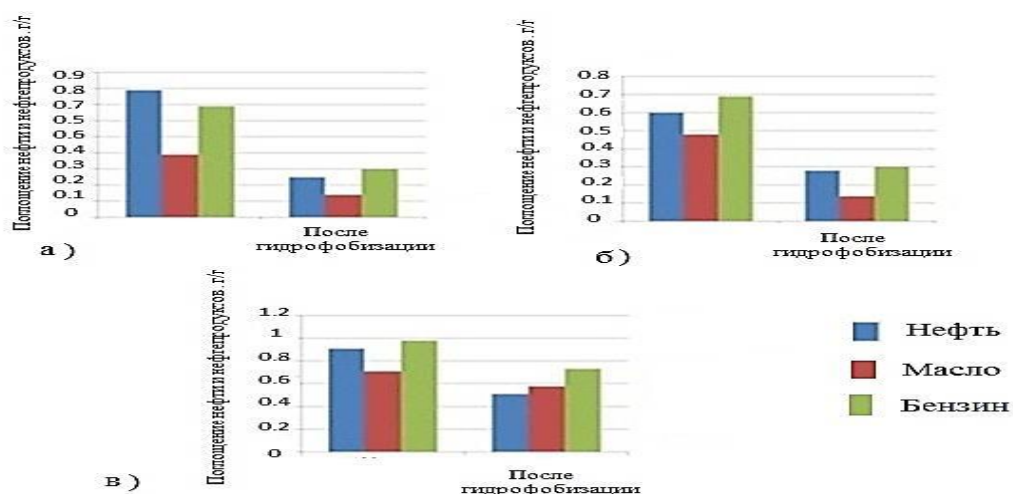


Рисунок 37 – Влияние гидрофобизации на сорбционную емкость: а) фракция глауконита (0,045-0,1 мм); б) фракция глауконита (0,045-0,1 мм), обработанного при температуре 600°C ; в) фракция глауконита (0,045-0,1 мм), обработанного при температуре 1000°C

Далее нами было изучено взаимодействие гидрофобных сорбентов с нефтью и нефтепродуктами на твердой поверхности (рисунок 38, на примере глауконита, обработанного при температуре 1000°C).

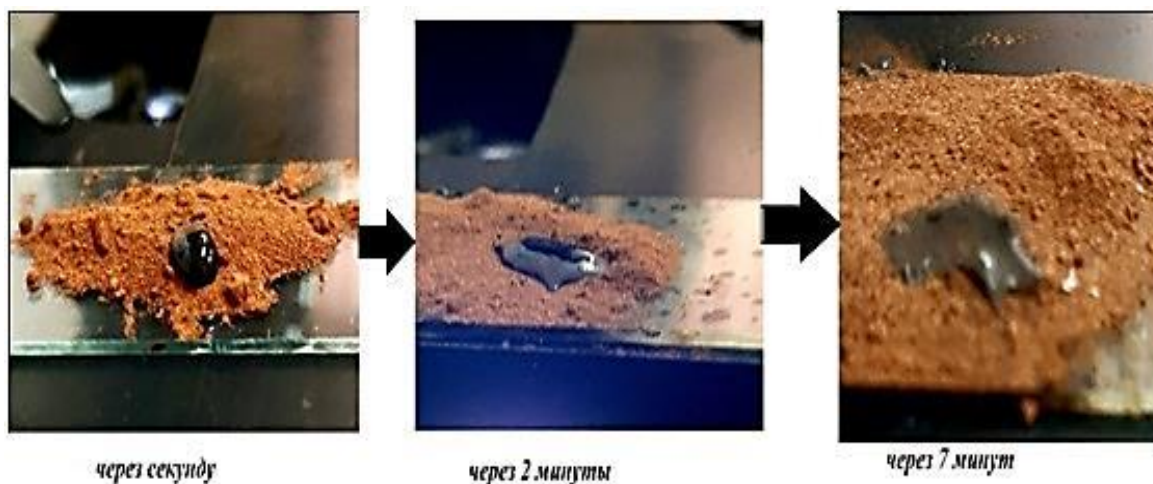


Рисунок 38 – Взаимодействие нефти с гидрофобным сорбентом

На стеклянные пластинки помещали гидрофобные сорбенты и на них наносили каплю нефти. Она не растекалась по сравнению с образцом исходного глауконита. Через 2 мин. форма капли нефти изменилась, она стала плоская, а через 7 мин. капля нефти превратилась в пленку, содержащую уже частицы гидрофобного сорбента.

Частицы нефти также имеют гидрофобную поверхность и могут сорбировать на ней поверхностно-активное вещество, нанесенное на сорбент. Это свидетельствует о сродстве стеариновой кислоты и нефти.

3.6.4 Влияние гидрофобизации на сорбционную способность нефти и нефтепродуктов на поверхности воды при механическом извлечении

Было проведено исследование поглощения нефти и масла, толщиной слоя 0,5–1,5 мм, на поверхности воды образцами глауконитас размером фракций 0,045–0,1 мм: 1) исходным образцом, обработанным стеариновой кислотой; 2) термически активированным при 600°C и обработанным стеариновой кислотой и 3) термически активированным при 1000°C и обработанным стеариновой кислотой.

На рисунках 39, 40 представлены кривые нефтепоглощения сорбента при толщине нефтяного и масляного загрязнения 1,5 мм. Видно, что наилучшие показатели соответствуют сорбенту, полученному в ходе термической активации при 1000°C, и превышают поглощение в 1,1 раза по маслу и в 1,8–2,5 раза по нефти исходный и активированный при 600°C образцы глауконита.

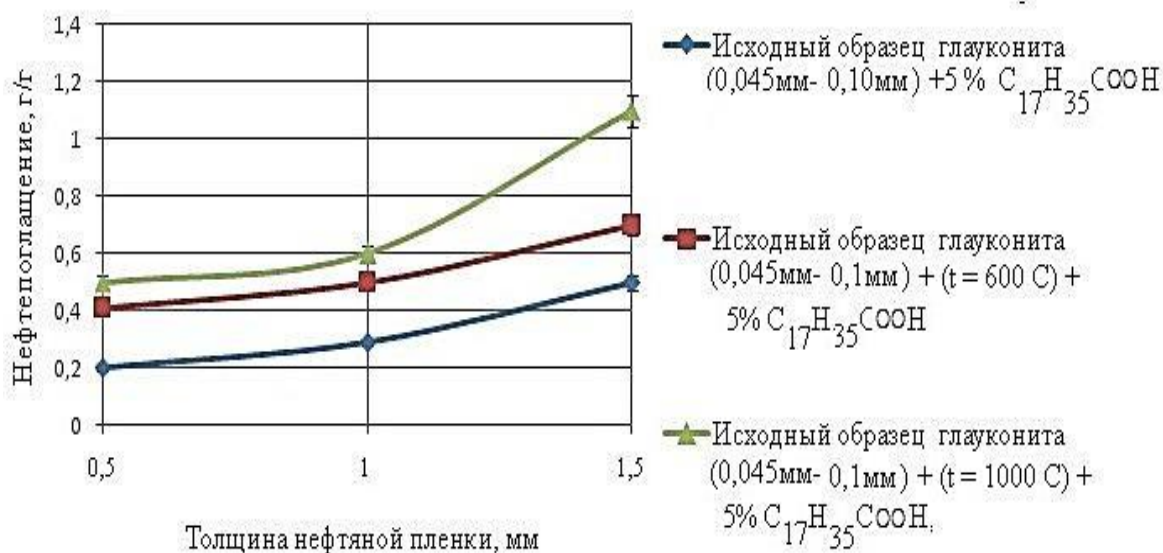


Рисунок 39 – Значения нефтеемкости обработанных стеариновой кислотой образцов глауконита в зависимости от высоты слоя нефти

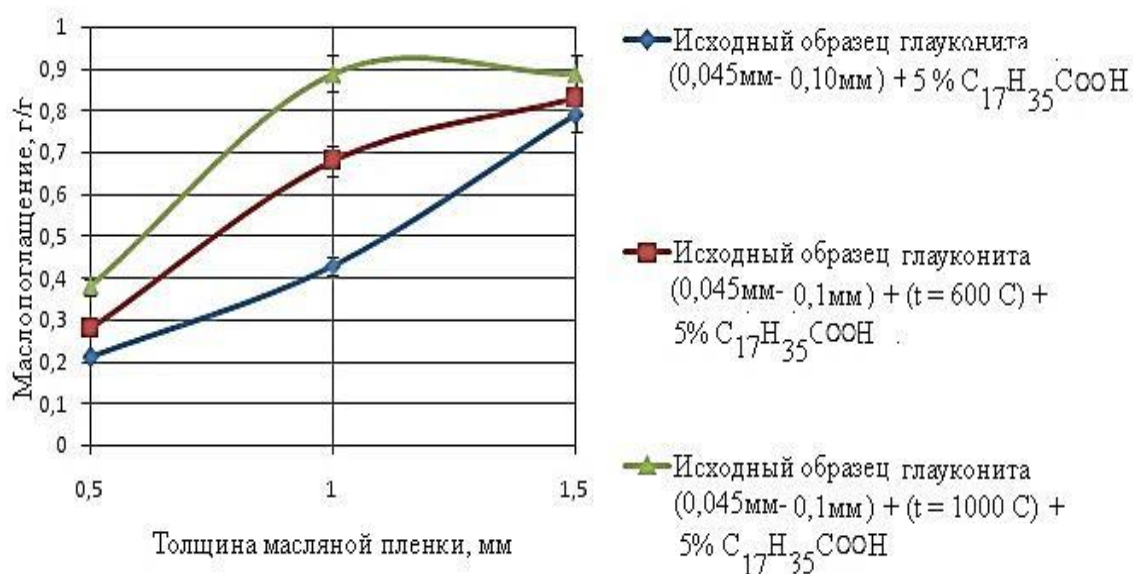


Рисунок 40 – Значения маслпоглощения обработанных стеариновой кислотой образцов глауконита в зависимости от высоты слоя нефти

Для определения поглощения нефти и масла с поверхности воды сорбентом на основе глауконита были проведены кинетические исследования процесса. Время контакта находилось в промежутке 5–60 мин при толщине нефтяного и масляного загрязнения 1,5 мм. Анализ полученных данных позволил определить полное время сорбции образцов глауконита (рисунки 41, 42).

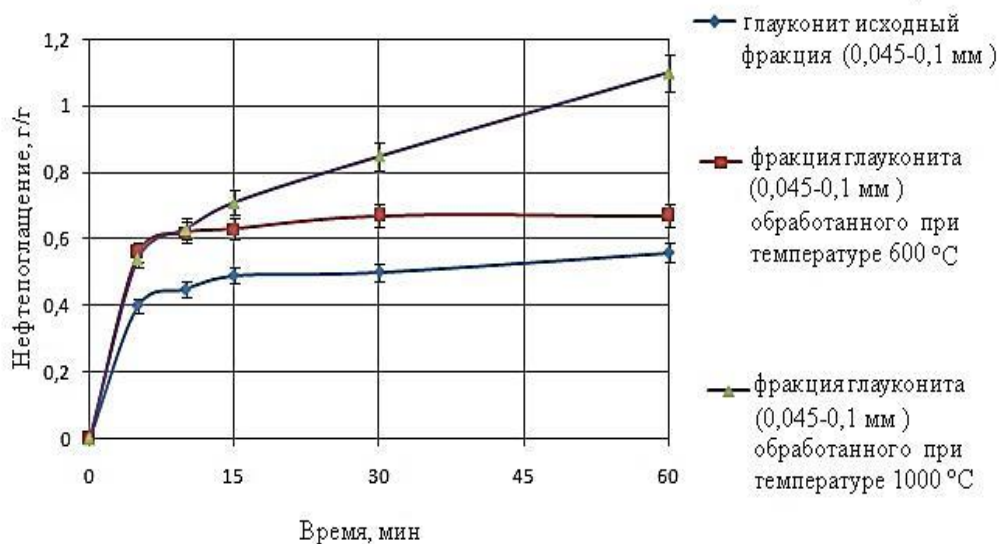


Рисунок 41 – Зависимость нефтеемкости от времени сорбции обработанных стеариновой кислотой образцов глауконита при толщине нефтяного загрязнения 1,5 мм

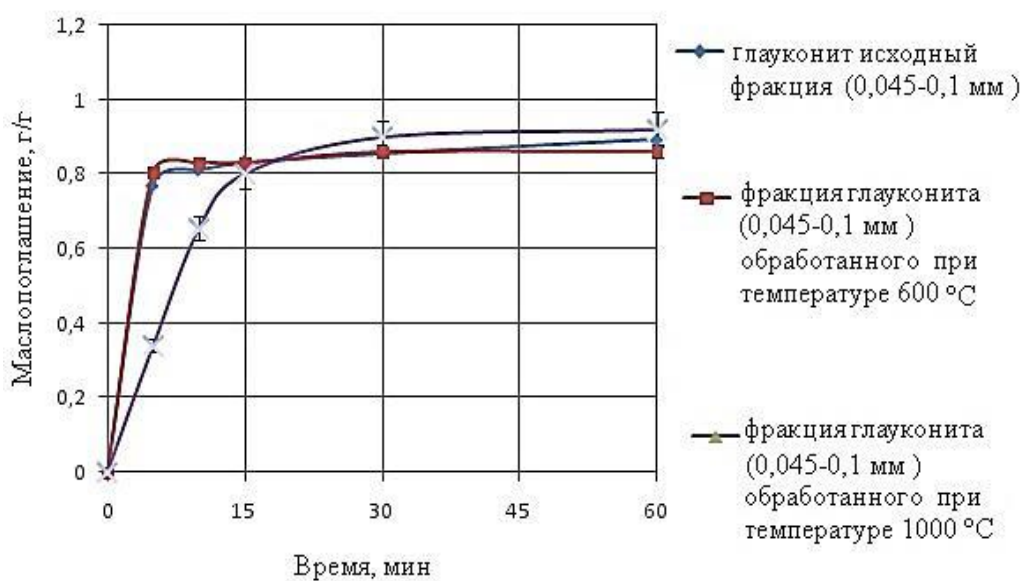


Рисунок 42 – Зависимость маслосорбции от времени сорбции обработанных стеариновой кислотой образцов глауконита при толщине масляного загрязнения 1,5 мм

Поглощение нефти и нефтепродуктов происходило в течение 5–15 минут. Сравнение рисунков показало, что поглощение масла термически активированным глауконитом при 600 °С и исходным, обработанными стеариновой кислотой, с поверхности воды выше, чем поглощение нефти теми же образцами глауконита в 1,1-1,5 раза. Но поглощение нефти образцом глауконита, термически активированного при 1000 °С, обработанного стеариновой кислотой, выше, чем поглощение масла в 1,2 раза.

Полученные результаты эксперимента дали возможность рассчитать степень очистки поверхности воды (таблица 13).

Таблица 13 – Влияние гидрофобизации на извлечение нефти и нефтепродуктов с поверхности воды механическим способом

Сорбент	Плавуемость ч/з 48 ч, %	Степень очистки поверхности воды, % от нефти, при толщине 1,5 мм	Степень очистки поверхности воды, % от масла, при толщине 1,5 мм
фракция глауконита (0,045-0,1 мм) + 5 % стеариновая кислота	93,3	30,11	52,40
фракция глауконита (0,045-0,1 мм) обработанного при температуре 600°С + 5 % стеариновая кислота	96,8	40,00	50,70
фракция глауконита (0,045-0,1 мм) обработанного при температуре 1000°С + 5 % стеариновая кислота	96,7	59,00	54.11

Извлечение масла и нефти с поверхности воды производилось механически, поэтому есть потеря массы сорбента и массы нефтепродукта. Вследствие чего степень очистки воды от нефти и масла низкая (не более 60%).

3.7 Гидрофобный магнитный сорбент глауконит

В последние годы наблюдается высокий интерес к сорбентам с магнитными свойствами (ПСМС). Потеря массы нефти и сорбента приводит к низкой степени извлечения. Решением данной проблемы может стать создание гидрофобного магнитного сорбента для более легкого сбора сорбента вместе с нефтепродуктами с поверхности воды.

Результаты исследования по изучению нефтеемкости показали зависимость от фракционного состава.

Определили, что наилучшие результаты сорбции нефти и нефтепродуктов до и после гидрофобизации и плавучести после гидрофобизации достигаются при термической активности фракции частиц глауконита 0,045–0,1 мм.

В ходе были приготовлены три разных сорбента на основе фракции глауконита (0,045–0,1 мм):

- **СГ 1:** К исходному образцу глауконита (размеры фракций 0,045–0,1 мм) добавили 5% Fe_2O_3 .
- **СГТ 1:** К исходному образцу глауконита (размеры фракций 0,045–0,1 мм) добавили 5% Fe_2O_3 и нагревали в электропечив течение 2 часов при температуре 400°C, что придало сорбенту магнитные свойства и привело к снижению поглощения воды.
- **СГТ 2:** Глауконит с размером частиц 0,045–0,1 мм нагревали в электропечив течение 2 часов при температуре 1000°C и механически было добавлено 5% Fe_2O_3 .

Обработанные образцы глауконита нагрели до температуры 69,6°C (2 ч), добавили стеариновую кислоту в количестве 5 % по отношению к глаукониту и смешали вещества до однородной массы.

При изготовлении ферромагнитного сорбента добавляли Fe_2O_3 в количестве 5%.

Выбор именно такого количества магнитной добавки обуславливается тем, что при добавлении меньшего количества Fe_2O_3 магнитное поле не действует.

Результаты приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Разница в плавучести магнитных сорбентов в морской и водопроводной воде.

Сорбент	Плавучесть через 92 ч, % в водопроводной воде	Плавучесть через 92 ч, % в морской воде
СГ1	62,33	75,00
СГТ1	96,83	98,36
СГТ2	96,70	97,70

Как видно, термическая активация глауконита увеличивает плавучесть сорбентов СГТ 2 и СГТ 3 в водопроводной воде в 1,5 раза и в морской воде в 1,3 раза.

Для сорбента СГ 1 наблюдается влияние типа воды на его плавучесть. В морской воде ($\rho=1,022 \text{ г/см}^3$) она в 1,2 раза больше, чем для водопроводной ($\rho=0,998 \text{ г/см}^3$). Тип воды мало влияет на плавучесть сорбентов СГТ 2 и СГТ 3.

Результаты измерений потери массы сорбентов, при нахождении которых в морской воде в зависимости от времени представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Потеря массы гидрофобных ферромагнитных сорбентов

Время (ч) Сорбент (г)	6	12	24	36	48	92
СГ1	3,000	2,810	2,802	2,314	2,260	2,250
СГТ2	3,000	3,000	2,988	2,965	2,952	2,950
СГТ3	3,000	2,995	2,965	2,95	2,934	2,931

Потеря массы сорбентов СГ1 и СГТ3 наблюдается через 12 часов, а сорбента СГТ2 через 24 часа. Через 92 часа потеря массы сорбентами СГТ2 и СГТ3 составила 1,67 и 2,3%, соответственно, а сорбента СГ1 - 25%. В процессе термической активации глауконита меняется состояние его поверхности, разрушаются адсорбционные центры, удерживающие воду. Это, вероятно, способствует лучшей гидрофобизации поверхности глауконита.

Также были проведены исследования влияния природы нефтепродуктов и толщины пленки на эффективность их удаления с поверхности морской воды синтезированными магнитными сорбентами (рисунок 43). 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 %. Увеличение толщины пленки нефтепродуктов привело к уменьшению степени очистки воды в 1,1–1,2 раза.

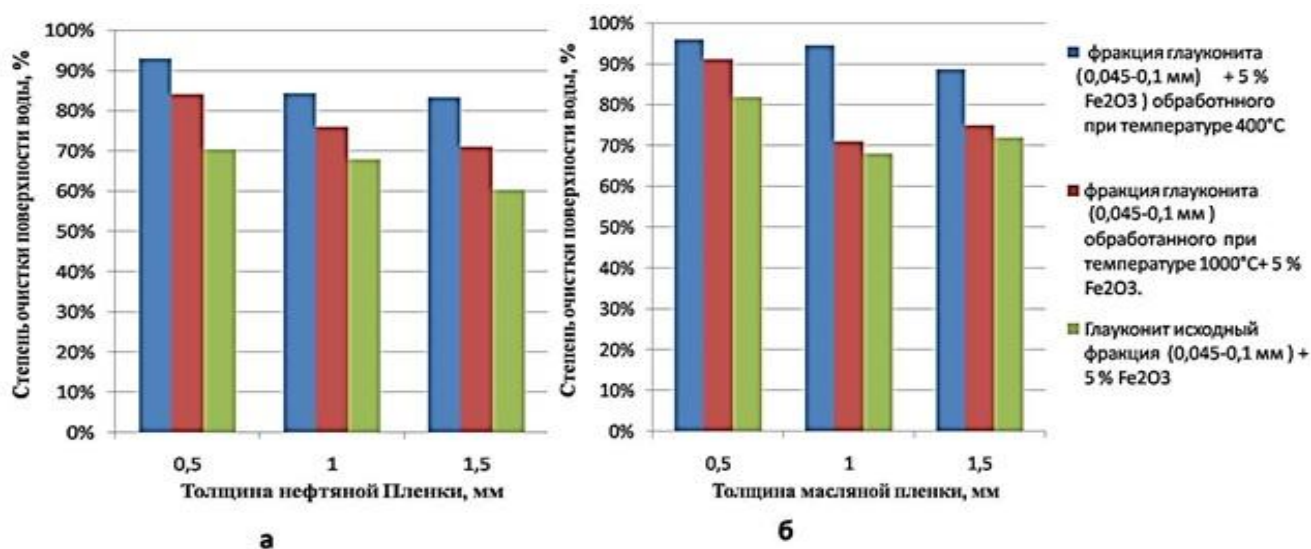


Рисунок 43 – Зависимость степени очистки поверхности морской воды от высоты слоя нефти (а) и масла (б) образцами глауконита, обработанными стеариновой кислотой

При увеличении толщины пленки нефтепродуктов степень очистки воды понижается. Но, как видно из диаграммы (рисунок 43), уровни очистки водной

поверхности при разной толщине слоев нефти и моторного масла близки, что объясняется механическим извлечением нефти с помощью магнита. Связывание нефти сорбентами происходит за счет гидрофобных взаимодействий. Нефть также содержит гидрофобные вещества, поверхность которых может сорбировать стеариновую кислоту, нанесенную на глауконит.

Порошкообразные сорбенты, распределяясь в пленке нефти и масла, сгущают их, что препятствует их растеканию на поверхности воды.

Размеры загрязняющих пленок уменьшаются, при этом наблюдается нарушение их целостности. Образующиеся конгломераты нефти и сорбента удаляются магнитом за счет присутствия магнитной добавки в сорбенте (рисунок 44).

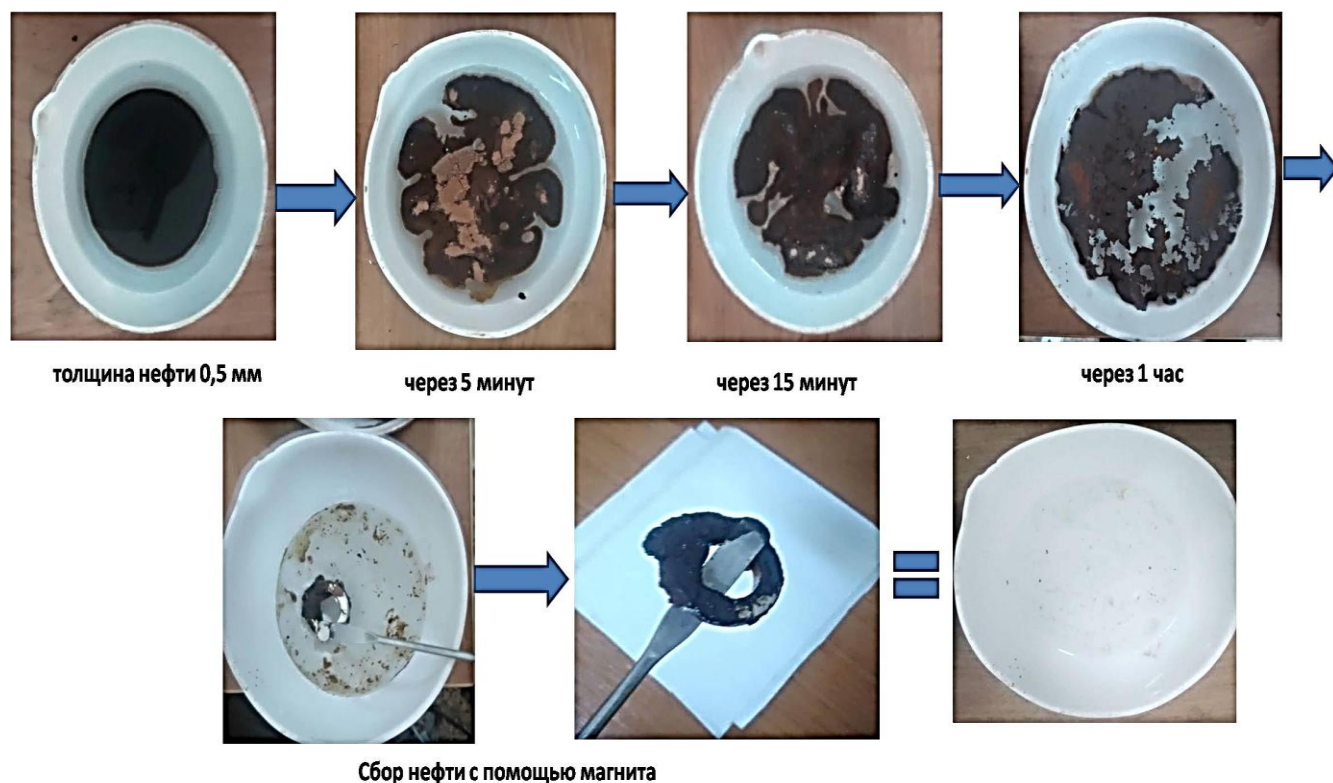


Рисунок 44 – Сбор нефтяной пленки (0,5 мм) с использованием гидрофобного ферромагнитного сорбента, обработанного при 400°С

Время контакта нефти и нефтепродуктов с сорбентом менялось в пределах 5–60 мин, при толщине нефтяного и масляного загрязнения 0,5 мм.

Выбор толщины 0,5 мм обусловлен тем, что именно при таком показателе толщины наблюдалась самая высокая степень очистки водной поверхности (рисунок 45).



Рисунок 45 – Состояние очистки воды после сбора нефти с использованием 1 г магнитного сорбента на основе глауконита при различной толщине нефти:
а) 0,5 мм; б) 1 мм; с) 1,5 мм

Исследование кинетики очистки нефтепродуктов (рисунок 46), позволяет установить скорость достижения равновесия. Для определения скорости поглощения нефти и масла с поверхности воды были проведены кинетические исследования процесса.

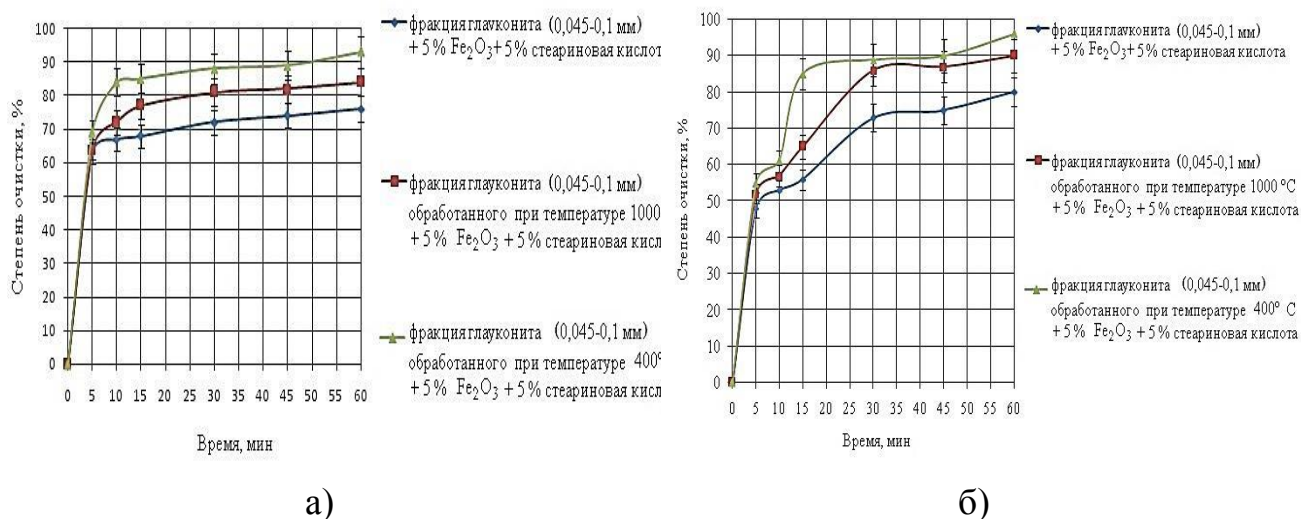
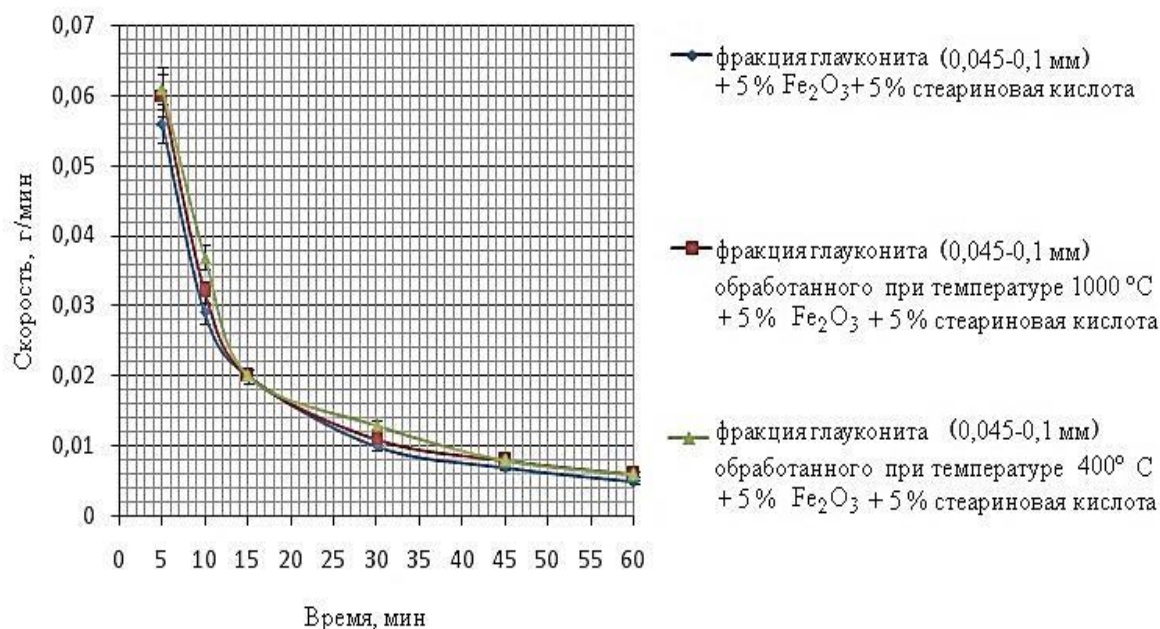
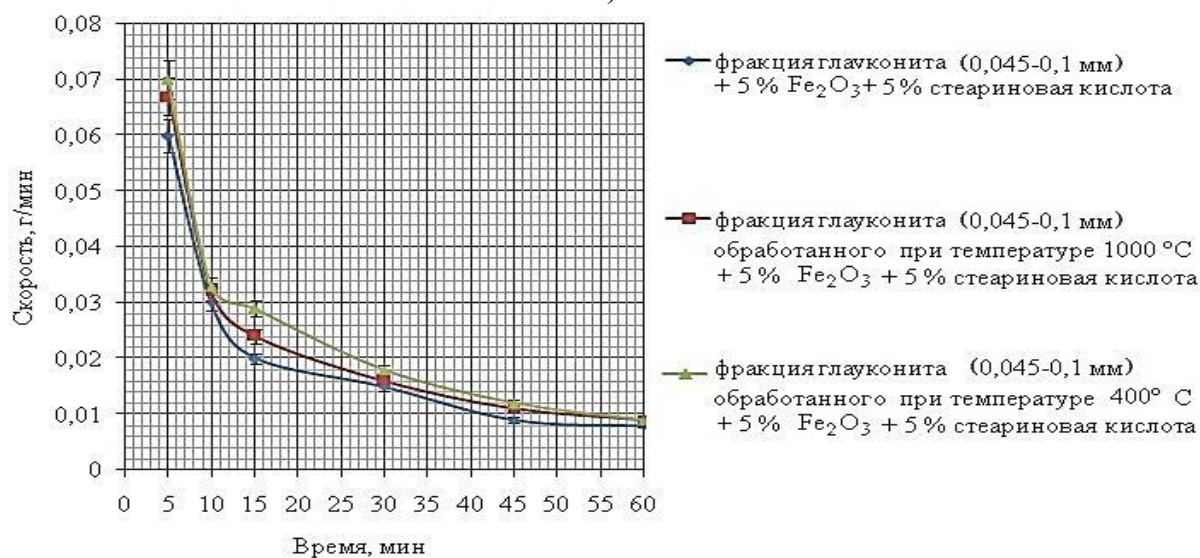


Рисунок 46 – Зависимость степени очистки нефти (а) и масла (б) с поверхности морской воды с учетом времени

Максимальная скорость поглощения нефти и масла наблюдалась в течение первых 5 минут. Потом происходило резкое уменьшение скорости в 3,5 раза в течение 15 минут, далее в диапазоне 15–45 минут наблюдалось небольшое снижение скорости. Затем скорость поглощения нефти и масла сорбентом практически не менялась (рисунок 47).



а)



б)

Рисунок 47 – Скорость поглощения нефти (а) и масла (б) сорбентом на поверхности воды

Проведено изучение оптимальной массы сорбента необходимой для максимального извлечения нефти и моторного масла из пленки толщиной 0,5 мм и площадью 112 см² (таблица 16).

Таблица 16 – Степень извлечения нефти и нефтепродуктов с водной поверхности

Сорбент	Кол-во разлива нефти, г	Масса сорбента, Г	Кол-во извлеченной нефти, г	Е,%	Кол-во разлива масла, Г	Кол-во извлеченного масла, г	Е,%
СГ1	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
СГ2	0,496	1,00	0,460	93,00	0,621	0,590	95,00
		1,25	0,492	99,00		0,609	98,00
СГ3	0,496	1,00	0,417	84,07	0,621	0,556	89,00
		1,25	0,489	98,58		0,603	97,10

Высокая степень извлечения нефти (97 %) и масла (98 %) при использовании сорбента СГ1 достигается при его массе 1,5 г. В то время как термически активированных сорбентов СГ2 и СГ3 нужно 1,25 г.

Выявлены оптимальные параметры получения и применения магнитных сорбционных материалов на основе глауконита, стеариновой кислоты и оксида железа (III), при которых достигается высокая степень очистки (97–99 %) воды от нефти и моторного масла.

Наилучшие результаты показал сорбент СГ2.

3.7.1 Рентгенофазовый анализ гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита

Проведенный рентгенофазовый анализ гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита позволил установить фазовый состав образца синтезированного сорбента (рисунок 48).

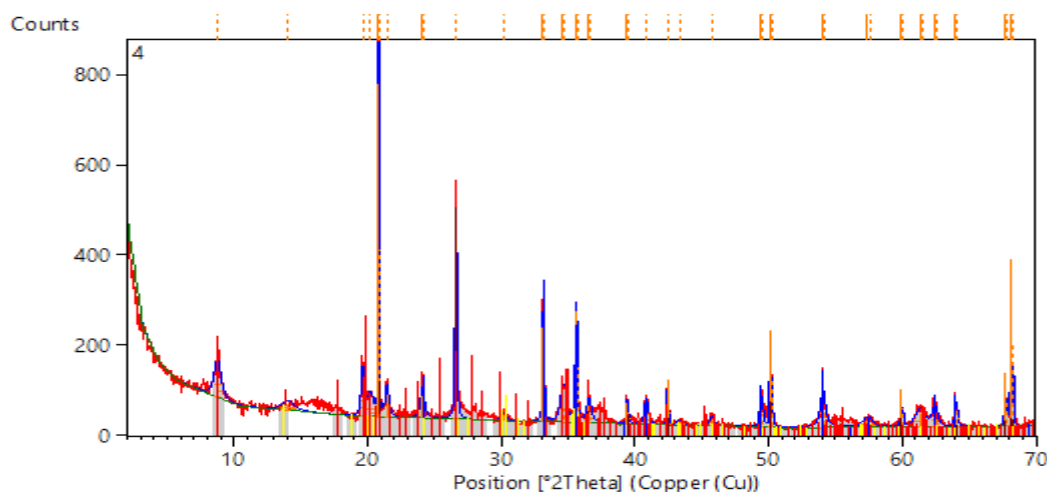


Рисунок 48 – Дифрактограмма на гидрофобном ферромагнитном сорбенте на основе глауконита

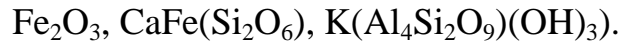
В ходе рентгенофазового анализа были определены 4 кристаллические фазы сорбента, их состав и массовая доля, что отражено в таблице 17.

Таблица 17 – Фазовый состав гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита

Тип сорбента	Химическая формула	Доля кристаллической фазы, %
Гидрофобный Ферромагнитный	Fe_2O_3	12
	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

Сравнивая с данными, полученными при проведении рентгенофазового анализа исходного глауконита, видно, что доля кристаллической фазы SiO_2 уменьшилась: было – 45%, стало – 18%. Следует отметить, что добавление Fe_2O_3

и стеариновой кислоты способствует образованию новых кристаллических фаз у гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита:



Данный процесс может быть выражен следующим химическим уравнением реакции:



3.8 Гранулированные ферромагнитные сорбенты на основе глауконита

Результаты сорбции нефти и нефтепродуктов гранулированными сорбентами представлены на рисунке 49. Согласно приведенным диаграммам, модифицирование сорбентов на основе глауконита целлюлозосодержащим компонентом увеличивает их сорбционную емкость. Для глауконита сорбционная емкость по нефти и нефтепродуктам увеличивается в 1,2–1,3 раза, для глауконита, термически активированного при температуре 1000°C – в 1,3–1,4 раза, для глауконита, обработанного при температуре 600°C – в 1,8–2,2 раза.

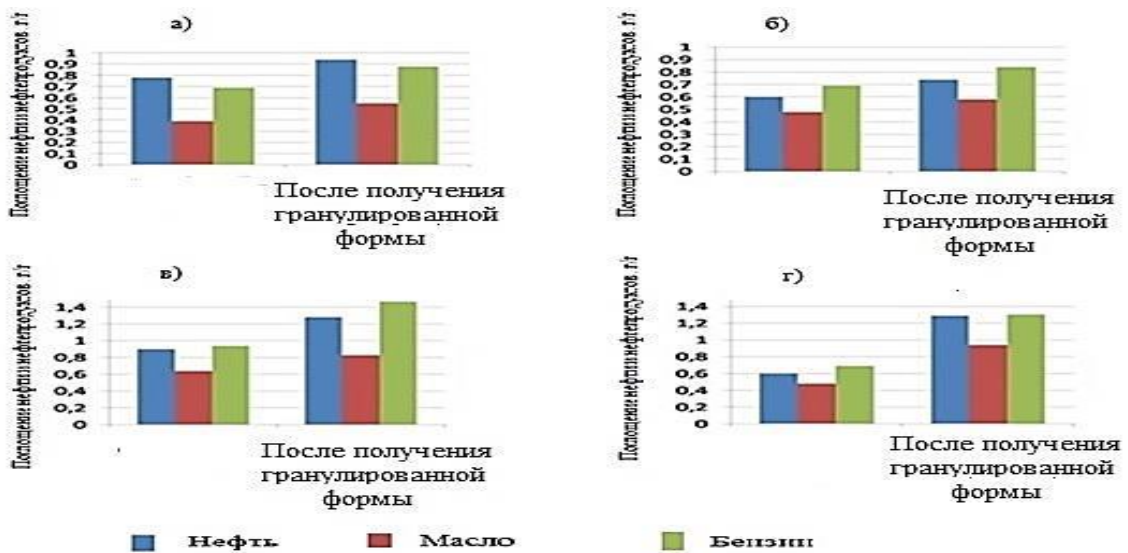


Рисунок 49 – Влияние NaКМЦ+ NaCl на адсорбционную емкость: а) фракция глауконита (0,045–0,1 мм); б) фракция глауконита (0,045–0,1 мм), обработанного при температуре 600°C; в) фракция глауконита (0,045–0,1 мм), обработанного при температуре 1000°C; г) фракция глауконита (0,045–0,1 мм) + 5 % F₂O₃, обработанного при температуре 400°C

Лучшие показатели сорбции по нефти и нефтепродуктов наблюдались для сорбентов, термически активированных при температуре 400°C, модифицированных. Максимальное нефтепоглощение для разных образцов происходит через 2-5 минут, потом меняется незначительно (рисунок 50).

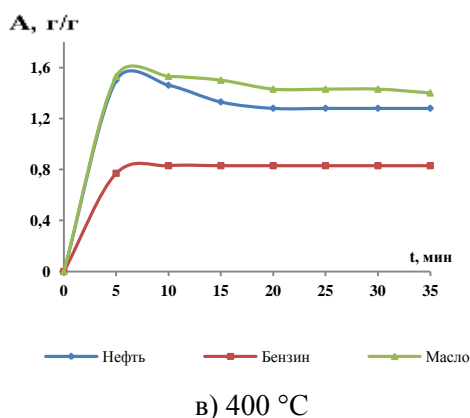
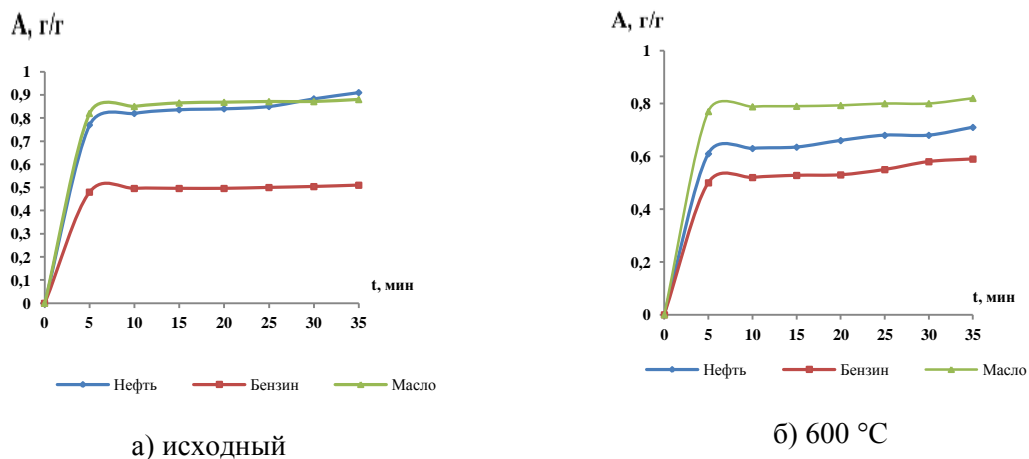


Рисунок 50 – Зависимость поглощения нефти, масла, бензина от времени контакта образцов глауконита, обработанных Na-КМЦ: а – фракция глауконита (0.045-0.1 мм); б – фракция глауконита (0.045-0.1 мм) обработанного при 600°C; в – фракция глауконита (0.045-0.1 мм) обработанного при 400°C

После термической активации глауконита образуются дефекты на его поверхности в виде трещин.

Как видно из микрофотографий, целлюлозосодержащий компонент обвалакивает поверхность глауконита и в большом количестве заполняет трещины (рисунок 51), что увеличивает поглощение нефтепродуктов.

Требуемое количество целлюлозосодержащего компонента равняется 5% по отношению к глаукониту, так как грануляция сорбента невозможна при добавлении меньшего количества компонента.

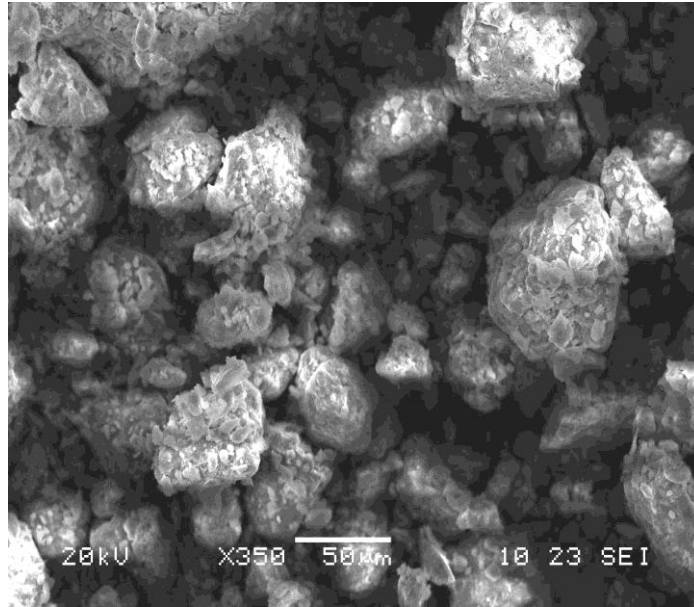


Рисунок 51 – Микрофотография поверхности гранулированного сорбента на основе глауконита с целлюлозным компонентом

Определено время поглощения нефти гранулированным сорбентом, обработанным при температуре 100 °С. После нанесения капли нефти на сорбент полное ее поглощение происходит в течение 2 минут при перемешивании (рисунок 52).

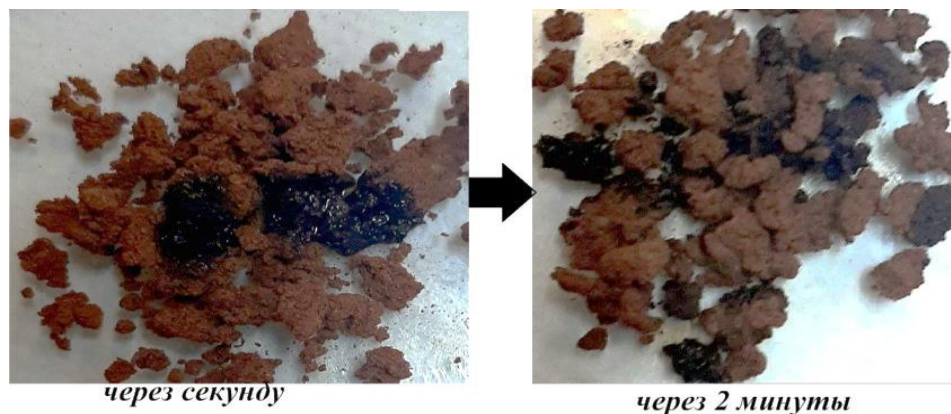
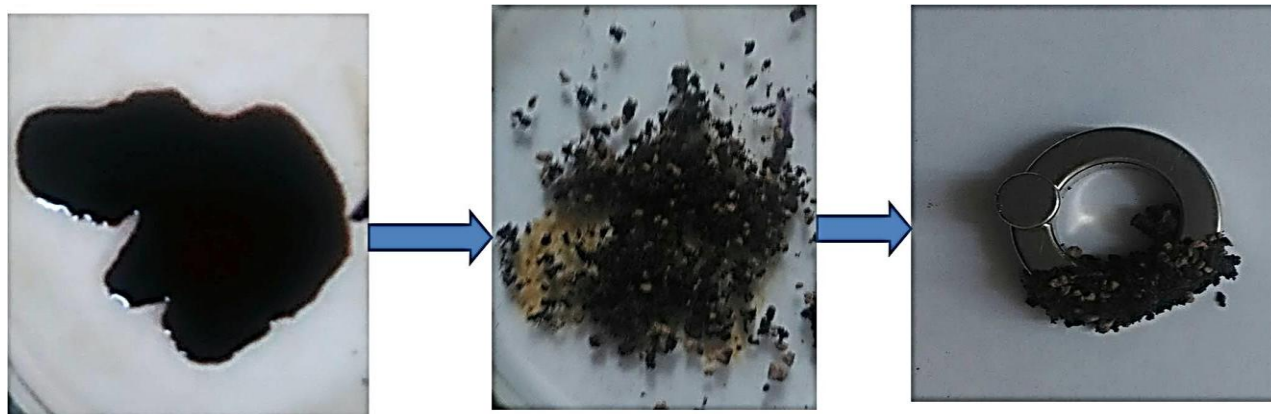


Рисунок 52 – Взаимодействие нефти с гранулированным сорбентом

Опишем операцию сбора нефти с помощью магнитного гранулированного сорбента, обработанного при температуре 400°C . После нанесения сорбента на каплю нефти его полное поглощение происходит через 2 минуты при перемешивании. Сбор нефти осуществляется с помощью магнита (рисунок 53).



Через 2 минуты

Сбор нефти с помощью магнита

Рисунок 53 – Сбор нефти с использованием ферромагнитного гранулированного сорбента

Магнит притягивает гранулы сорбента с поглощенной нефтью.

Нами был определен фазовый состав гранулированного ферромагнитного сорбента на основе глауконита методом рентгенофазового анализа (рисунок 54).

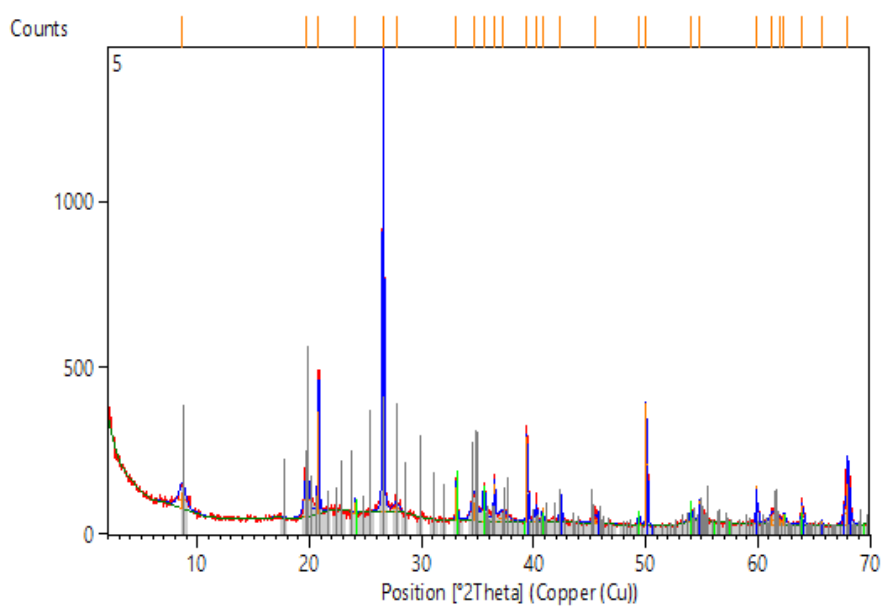


Рисунок 54 – Дифрактограмма на гранулированном ферромагнитном сорбенте на основе глауконита

В ходе проведенного анализа было выделено 3 кристаллические фазы, их состав и доля указаны в таблице 18.

Таблица 18 – Фазовый состав гранулированного ферромагнитного сорбента на основе глауконита

Тип сорбента	Химическая формула	Доля кристаллической фазы, %
Гранулированный ферромагнитный	SiO_2	29
	Fe_2O_3	3
	$\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9)(\text{OH})_3$	68

3.9 Расчет стоимости разработанных сорбентов

В таблице 19 представлен расчет стоимости 1 кг гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды.

Таблица 19 – Затраты на изготовление 1 кг гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности

№ п/п	Наименование	Стоимость, руб.
1	Исходный глауконит	50
2	5% масс. Fe_2O_3	7
3	5% масс. стеариновая кислота	4,5
4	Электроэнергия	70
Итого: 132 руб./кг		

В таблице 20 показан расчет стоимости для 1 кг гранулированного ферромагнитного сорбента для сбора нефти и нефтепродуктов с твердой поверхности.

Таблица 20 – Затраты на изготовление 1 кг гранулированного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов с твердой поверхности

№ п/п	Наименование	Стоимость, руб.
1	Исходный глауконит	50
2	5% масс. Fe ₂ O ₃	7
3	5% масс. NaКМЦ	5
4	Электроэнергия	116
Итого: 178 руб./кг		

Затраты на электроэнергию рассчитывались по формуле:

$$Z_w = \frac{\sum n_i \cdot W_i \cdot t_i}{\eta} \cdot m,$$

где:

n_i – количество единиц оборудования,

W_i – мощность, потребляемая за час единицей оборудования, кВт,

t_i – время действия оборудования,

η – коэффициент полезного действия, равный 0,8,

m – тариф энергопотребления.

3.10 Сравнение нового гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита и других известных магнитных сорбентов

В таблице 21 приведены сравнительные характеристики разработанного и некоторых известных гидрофобных и гидрофобных магнитных сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности.

Таблица 21 – Сравнение эффективности извлечения нефти с водной поверхности новым гидрофобным ферромагнитным сорбентом на основе глауконита и другими известными магнитными сорбентами

Сорбент	Специфические свойства	Плавучесть в течение 24 ч, %	Эффективность извлечения нефти с водной поверхности, %	Стоимость сорбента, руб./кг
Новый гидрофобный ферромагнитный сорбент на основе глауконита, модифицированного стеариновой кислотой (1:0,05)	магнитовосприимчивый	98	99	132
НОВОСОРБ (на основе природного минерала)	-	40	96	165
С-ВЕРАД (на основе алюмосиликата с наночастицами углерода с гидрофобной поверхностью)	-	40	70-80	80
НЕС (на основе вспененных природных алюмосиликатов (перлит, вермикулит). Сорбент обладает гидрофобными свойствами за счет содержания 1–5% добавок.	-	30	94	150
Сорбент на основе ферромагнетика, модифицированного кремний содержащим соединением (магнетит: кремнийорганическая гидрофобизирующая жидкость, 30:1)	магнитовосприимчивый	-	98	-

Анализ данных таблицы 21 показал преимущества нового гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита, модифицированного стеариновой кислотой – высокая плавучесть (99%), наилучшую эффективность извлечения нефти с поверхности воды (99%), по сравнению с остальными гидрофобными сорбентами.

Цена гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита, модифицированного стеариновой кислотой, не является самой низкой, однако сорбент С-ВЕРАД, стоимость которого 80 руб./кг, характеризуется самой малой эффективностью извлечения нефти – 70-80%.

Сорбенты на основе природного минерала глауконита после контакта с нефтью и нефтепродуктами остаются экологически безопасными. Пропитанный нефтью сорбент возможно утилизировать, применяя как компонент асфальта или асфальтобетона при строительстве дорог или в качестве дополнительного топлива на предприятиях малой энергетики.

Выводы по главе 3

Установлено, что глауконит обладает неоднородной внутренней структурой. С точки зрения фракционного состава частиц глауконита наибольший процент приходится на частицы размером 0,045 – 0,09 мм. Средний размер частиц составляет 922 нм (0,9 мкм).

Анализ химического состава глауконита показал наличие 17 химических элементов, наибольшая доля приходится на кислород и кремний. Показано, что минерал является гомогенной смесью оксидов.

Определено, что максимальное водо- и нефтепоглощение характерно для фракции глауконита с размером частиц 0,045-0,10 мм.

Сравнение результатов обработки исходного глауконита при различных температурах показало, что термическая активация при 1000 °С ведет к увеличению его сорбционной способности в 1,2–1,7 раз за счет появления дефектов

на поверхности минерала, меняется состав минерала и сокращается число полярных центров, удерживающих воду.

С целью достижения максимальной плавучести сорбента на основе глауконита необходим гидрофобный агент – стеариновая кислота в количестве 5 масс. %. Плавучесть сорбента с поглощенной нефтью составляет 92 часа.

Для получения сорбента с магнитными свойствами к глаукониту добавляли магнитную добавку Fe_2O_3 в количестве 5 масс. % и нагревали при 400°C . Максимальный уровень очистки воды был достигнут при толщине нефтяного и масляного загрязнения 0,5 мм и составил более 90 %.

Модифицирование сорбентов на основе глауконита целлюлозосодержащим компонентом в количестве 5 масс. % увеличивает их сорбционную емкость. Целлюлозосодержащий компонент обволакивает поверхность глауконита и в большом количестве заполняет трещины, что увеличивает поглощение нефтепродуктов 1,8–2,2 раза.

Определены фазовые составы разных образцов глауконита: исходного, химически обработанного и термически активированного. Показано, что в образцах, обработанных NaOH и HCl , снизилась доля кристаллической фазы SiO_2 . В образце, обработанном NaOH , это происходит по причине взаимодействия оксида с раствором щелочи с образованием силикатов. В образце, обработанном раствором HCl , отсутствует калий и железо (III), что связано с удалением обменных катионов (K^+ , Fe^{3+}). После модифицирования глауконита раствором хлорида натрия его фазовый состав не меняется, т. е. не изменяется и его структура. Термическая активация глауконита меняет его фазовый состав: кристаллическая фаза SiO_2 уменьшается, а кристаллическая фаза $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9)(\text{OH})_3$, напротив, увеличивается. Кристаллическая фаза Fe_2O_3 появляется после прокаливания при 600°C . При возрастании температуры до 1000°C происходит значительный рост доли кристаллической фазы Fe_2O_3 и появляется новая фаза Fe_3O_4 (1 %).

4. ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СБОРА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ГЛАУКОНИТА

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

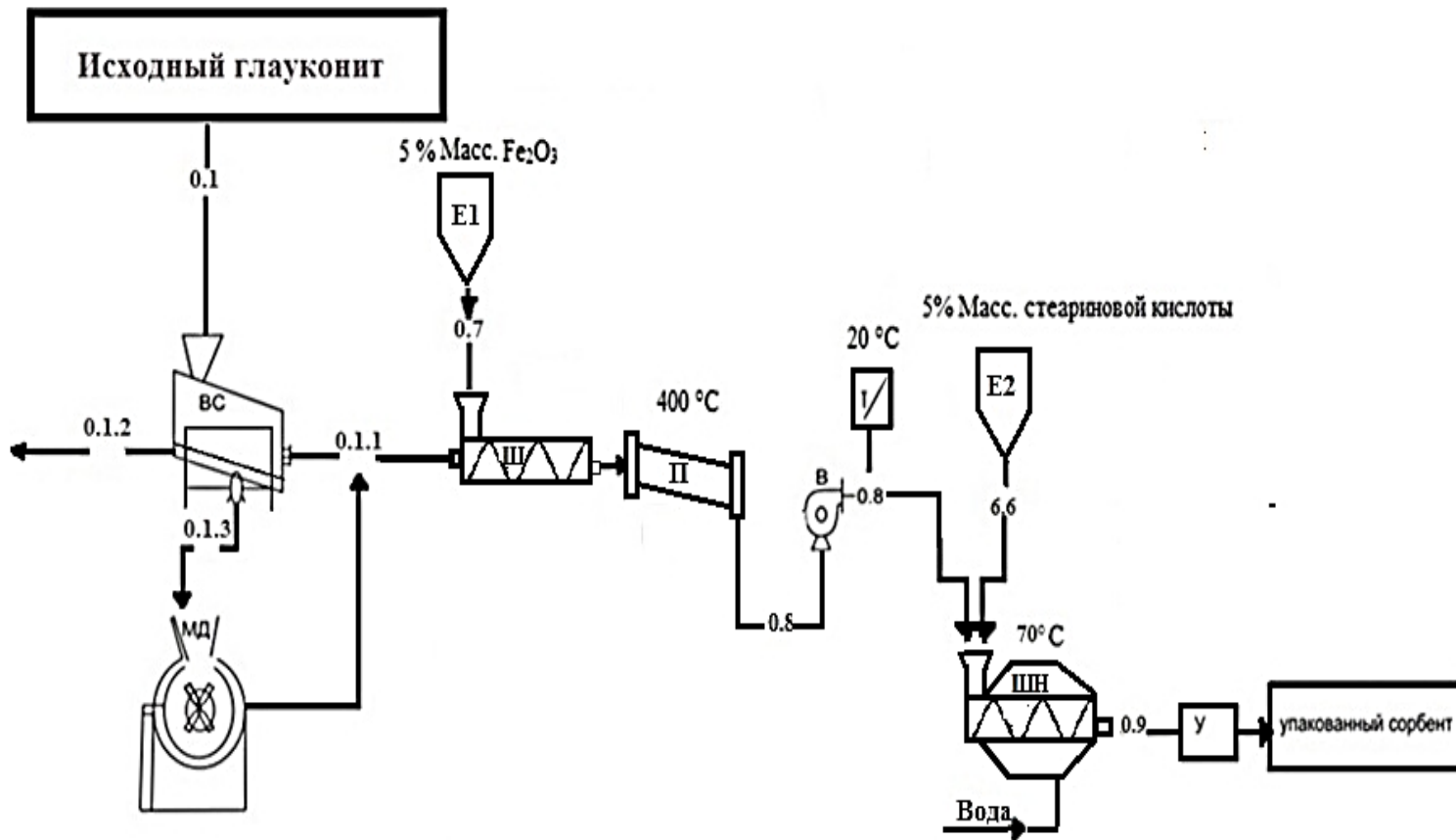
Производство сорбента для нефтепродуктов из природного минерала – глауконита осуществляют по схеме, представленной на рисунке 55.

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) и направляют в шнек-нагреватель (ШН), снабженный рубашкой для поддержания заданной температуры. В шнековый нагреватель (ШН) подают стеариновую кислоту из емкости (Е2) и осуществляют процесс гидрофобизации сорбента при $t = 60-70^{\circ}C$.

Стеариновая кислота плавится и при перемешивании равномерно покрывает поверхность частиц сорбента. Готовый гидрофобный сорбент с магнитными свойствами отправляется на упаковку (У).



УСЛОВНОЕ ОБОЗНАЧЕНИЕ	НАИМЕНОВАНИЕ
МД	дробилка молотковая
ВС	вибросито
П	прокалочная печь
В	вентилятор
Ш	шнековый смеситель
ШН	шнек нагреватель
Е2	ёмкость со стеариновой кислотой
Е1	ёмкость с Fe_2O_3
У	упаковка
Т	термометр
УСЛОВНОЕ ОБОЗНАЧЕНИЕ	НАИМЕНОВАНИЕ
0.1.1	глауконит фракцией 0,045-0,1 мм
0.1	глауконит
0.9	магнитный гидрофобный сорбент
0.7	Fe_2O_3
0.8	термоактивированный глауконит с Fe_2O_3
0.1.2	фракция глауконита < 0,045 мм
6.6	стеариновая кислота
0.1.3	фракция глауконита > 0,1 мм

Рисунок 55 – Технологическая схема получения гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды

4.2 Технологическая схема получения гранулированного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов на твердой поверхности.

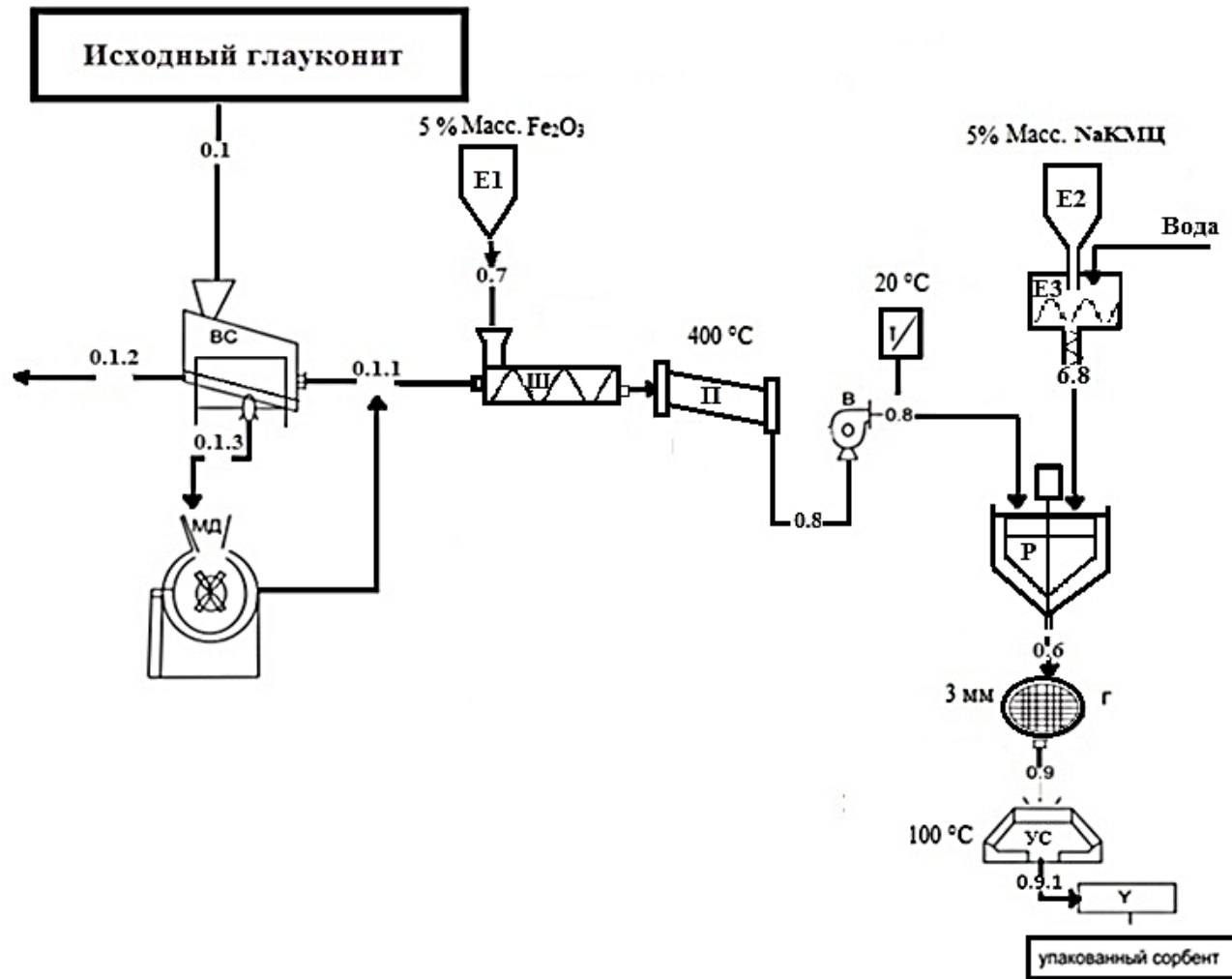
Производство сорбента для нефтепродуктов из природного минерала глауконита осуществлялось по схеме, представленной на рисунке 56.

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 переработки.

После классификации и измельчения глауконита фракция 0,045–0,1 мм направляется в шнековый смеситель (Ш), где происходит смешивание глауконитового материала с магнитной добавкой Fe_2O_3 из емкости (Е1). Затем проводится процесс термической активации в прокалочной печи ($t = 400^\circ C, 2$ часа).

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.



УСЛОВНОЕ ОБОЗНАЧЕНИЕ	НАИМЕНОВАНИЕ
МД	дробилка молотковая
ВС	вибросито
П	прокаточная печь
В	вентилятор
Е3	ёмкость с шнеком
Е2	ёмкость с целлюлозным компонентом
Е1	ёмкость с Fe ₂ O ₃
У	упаковка
Т	термометр
Р	реактор с мешалкой
Ш	шнековый смеситель
Г	гранулятор
УС	установка сушильная
УСЛОВНОЕ ОБОЗНАЧЕНИЕ	НАИМЕНОВАНИЕ
0.1.1	глауконит фракцией 0,045-0,1 мм
0.1	глауконит
0.9.1	гранулированный ферромагнитный сорбент Fe ₂ O ₃
0.7	термоактивированный глауконит с Fe ₂ O ₃
0.8	фракция глауконита < 0,045 мм
0.1.2	целлюлозный компонент
6.8	фракция глауконита > 0,1 мм
0.1.3	смесь глауконита с целлюлозным компонентом
0.6	влажный гранулированный глауконит
0.9	

Рисунок 56 – Технологическая схема получения гранулированного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов на твердой поверхности

4.3 Технические рекомендации по применению гидрофобного ферромагнитного сорбента и гранулированного ферромагнитного сорбента на основе глауконита при сборе нефтяных загрязнений

Разработанный гидрофобный ферромагнитный сорбент на основе глауконита предназначен для сбора разлившейся нефти, нефтепродуктов и масел с пресноводных и морских водных объектов. При помощи названного сорбента можно контролировать растекание нефтяного загрязнения на поверхности воды.

Предполагается, что нанесение гидрофобного ферромагнитного сорбента на водную поверхность может производиться с использованием судов-нефтесборщиков, имеющих специальное оборудование – пушки-распылители для ввода сорбента на водные поверхности, или судов-бонопоставщиков, которые доставляют и устанавливают боновые заграждения в загрязненных нефтью областях. Через 60 минут после нанесения сорбент необходимо собрать, используя магнитную ловушку, установленную на судне. Также гидрофобный ферромагнитный сорбент может наноситься с помощью вертолета.

Гранулированный ферромагнитный сорбент может использоваться для сбора нефти, нефтепродуктов и масел с твердых поверхностей (прибрежные зоны, асфальтное покрытие, бетон, исключая почву).

Нанесение названного сорбента на загрязненные твердые поверхности может производиться при помощи специальных установок – распылителей, которые оснащены функцией регулировки подачи сорбентного материала и расстояния его распыления. В подобных установках распыление сорбента осуществляется благодаря давлению воздуха. Допустимо нанесение сорбента на твердые поверхности вручную (лопаты, совки и т. д.). Через 60 минут после нанесения сорбент собирается при помощи магнитного поля (магниты, магнитные установки).

Расход полученных сорбентов при ликвидации нефти и нефтепродуктов: $111 \text{ г} / 1 \text{ м}^2$ загрязненной нефтью поверхности.

Отработанный гидрофобный магнитный нефтесорбент после сбора с водной поверхности требует определенных условий хранения, что представляет угрозу

для окружающей среды и требует дальнейшей переработки или утилизации. Учитывая, что основа данных сорбентов неорганическая и в ее состав входит 45 % песка с разными фракциями частиц диоксида кремния, то отработанные сорбенты могут быть использованы как заполнитель бетона. Предложена схема утилизации и переработки сорбентов после сбора нефтепродуктов (рисунок 57).

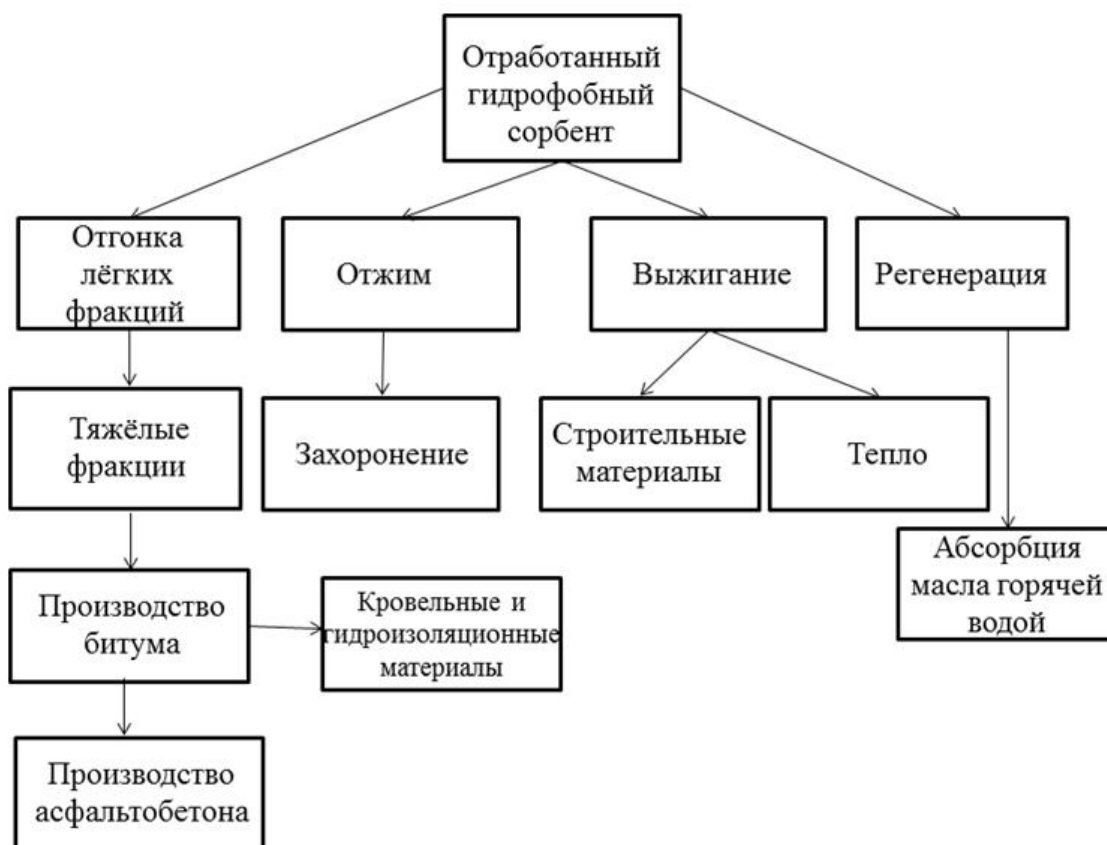


Рисунок 57 – Схема возможных методов переработки и утилизации сорбентов на основе глауконита после сбора нефтепродуктов

Отработанные минеральные сорбенты содержат нефть и нефтепродукты. После отгонки легких фракций нефти, в сорбенте остаются тяжелые фракции, которые и применяются в производстве битума, выполняющего функцию вяжущего вещества в асфальтобетоне. Также возможно использовать для изготовления кровельных и гидроизоляционных материалов.

Другим способом, позволяющим отделить нефтепродукты от сорбентов, является отжим, с последующим использованием на нефтеперерабатывающих предприятиях.

Выжигание отработанных сорбентов предполагает утилизацию тепла и использование золы в производстве строительных материалов. При этом на стадии выжигания возможно выделение магнитной составляющей с целью использования в новых магнитных сорбентах.

Регенерация отработанных глауконитовых нефтяных сорбентов может проводиться с использованием горячей воды для извлечения адсорбированных синтетических масел.

Все предложенные способы переработки и утилизации отработанных нефтесорбентов являются актуальными и востребованными, так как они энерго- и ресурсосберегающие и снижающие экологическую нагрузку.

Выводы по главе 4

Представлены аппаратурно-технологические схемы:

- изготовления гидрофобного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды;
- получения гранулированного ферромагнитного сорбента на основе глауконита для сбора нефти и нефтепродуктов на твердой поверхности.

Даны рекомендации по использованию разработанных сорбентов для сбора нефти и нефтепродуктов с водных и твердых поверхностей, а именно: способы нанесения сорбентов, методы сбора пропитанного нефтью сорбента, указан расход сорбента на 1 м^2 загрязненной поверхности.

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 SiO_2 при температуре 400°C в 1,32; при 600°C в 1,88 раза и при 1000°C в 1,95 раза. Активация при 600°C приводит к появлению кристаллической фазы Fe_2O_3 , доля которой резко возрастает в результате активации при 1000°C при одновременном образовании новой фазы Fe_3O_4 . Данный сорбент характеризуется высокими значениями поглощения нефти и нефтепродуктов по сравнению с исходным глауконитом.

3. Установлено, что для достижения максимальной плавучести требуется гидрофобизатор (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_2O_3 (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 нефтепродуктов наблюдались у гранулированного сорбента, термически активированного при 400°C, модифицированного Fe₂O₃.

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдибаттаева М. М. Оценка эффективности использования рисовой шелухи в качестве нефтесорбента [Текст] / М. М. Абдибаттаева, Р. Д. Нурымова, Л. Б. Жиенбаева, А. К. Бекетова // Научный журнал «Изденістер, нәтижелер-Исследования, результаты», 2014. – №1. – С. 112-118.
2. Андронов С. А. Глауконит – минерал будущего [Текст] / С. А. Андронов, В. И. Быков // Мат. первой Международ. конф. «Значение промышленных минералов в мировой экономике: месторождения, технология, экономическая оценка». – М.: ГЕОС, 2006. – С. 79-83.
3. Баннова Е. А. Очистка сточных вод от нефтепродуктов с помощью природных сорбентов [Текст] / Е. А. Баннова, Е. П. Залозная, Н. К. Китаева, С. М. Мерков, М. В. Мучкина, А. Ю. Чабань, А. В. Алексеев // Вода: химия и экология, 2012. – №11. – С. 73-78.
4. Бережная Е.В. Оценка риска для здоровья населения г. Воронежа при воздействии химических веществ, загрязняющих атмосферный воздух [Текст] / Е. В. Бережная // Моделирование, оптимизация и информационные технологии, 2013. – №1 (1). – С. 2.
5. Бетехтин А. Г. Курс минералогии: учебное пособие [Текст] / А. Г. Бетехтин. – М.: Гос. изд-во геол. лит., 1951. – 542 с.
6. Большая политехническая энциклопедия [Текст]/ Авт.-сост. В. Д. Рязанцев. – М.: ООО «Издательство «Мир и образование», 2011. – 704 с.
7. Большой энциклопедический словарь [Текст]/ гл. ред. А. М. Прохоров. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Большая Рос. энцикл.; СПб.: Норинт, 1997, 1999, 2001, 2004. – 1456 с.
8. Буниятзаде И. А. Магнитный сорбент на основе древесных опилок для удаления тонких нефтяных пленок [Текст] / И. А. Буниятзаде, Г. Г. Мамедов, А. А. Азизов, Р. М. Алосманов, А. М. Магеррамов // Экология и промышленность России, 2008. – №6. – С. 46-48.
9. Варданян М. А. Доочистка нефтесодержащих сточных вод сорбционным методом на вспученном перлите и разработка технологии [Текст]:

дис. ... канд. техн. наук.: 05.00.00 / Маргарит Андраниковна Варданян. – Ереван, 2001. – 144 с.

10. Вигдорович В. И., Морщанина И. В., Цыганкова Л. Е. Сорбция глауконитом ГБМТО катионов кальция (II) [Текст] / В. И. Вигдорович, И. В. Морщанина, Л. Е. Цыганкова // Вестник ТГУ, 2013. – Т.18. – Вып. 6. – С. 3182-3185.

11. Вострикова Т. В., Калаев В. Н., Преображенский А. П., Львович И. Я. Оценка степени загрязнения окружающей среды по морфологическим показателям однолетних цветочно-декоративных растений (на примере петунии гибридной) [Текст] / Т. В. Вострикова, В. Н. Калаев, А. П. Преображенский, И. Я. Львович // Вестник Воронежского государственного технического университета, 2008. – Т. 4. – №10. – С. 9-13.

12. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб.пособие [Текст] / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М.: МИСиС, 2002. – 357 с.

13. ГОСТ 22524-77 (СТ СЭВ 3352-81) Пикнометры стеклянные. Технические условия (с Изменениями № 1, 2, 3).

14. ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

15. ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры (с Изменениями № 1-4).

16. ГОСТ 29329-92 Весы для статического взвешивания. Общие технические требования.

17. ГОСТ 450-77 Кальций хлористый технический. Технические условия (с Изменениями № 1, 2, 3).

18. ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия (с Изменениями № 1, 2).

19. ГОСТ 8735-88 Песок для строительных работ. Методы испытаний (с Изменениями № 1, 2, с Поправкой).

20. ГОСТ Р 52129-2003 Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей. Технические условия.

21. Гревцев А. А. Физиологическое обоснование применения хотынецких природных цеолитов в кормлении крупного рогатого скота [Текст]: автореферат дис. ... канд. биол. наук: 03.00.13 / Александр Анатольевич Гревцев. – Орел: Орлов.гос. аграр. ун-т, 2002. – 20 с.

22. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир. – 1984. – 310 с.

23. Григорьева Е. А. Особенности структуры и сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения [Текст] / Е. А. Григорьева, Е. Г. Антошкина // Молодой ученый, 2012. – №5. – С. 121-124.

24. Григорьева Е. А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения [Текст]: автореферат дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Екатерина Алексеевна Григорьева. – Челябинск: Южно-Уральский гос. ун-т, 2004. – 19 с.

25. Дильман В. Э. Очистка водоемов, загрязненных разливами нефти и нефтепродуктов [Текст] / В. Э. Дильман, А. В. Нестеров, А. А. Пашаян // Материалы VIII международной научно-практической конференции «Среда, окружающая человека: природная, техногенная, социальная», Брянск, 2019. – С. 90-94.

26. Захматов В. Д. Анализ экологического ущерба от нефтяных разливов [Текст] / В. Д. Захматов, В. А. Онов, Н. В. Щербак // Проблемы управления рисками в техносфере, 2019. – №1. – С. 73-80.

27. Иванова М. А. Ликвидация нефтяных загрязнений [Текст] / М. А. Иванова, Н. С. Чикина, Л. А. Зенитова // Бутлеровские сообщения, 2012. – Т. 29, №3. – С. 1-12.

28. Калаев В.Н., Калаева Е.А., Преображенский А.П., Хорсева О.В. Регрессионный анализ в биологических исследованиях[Текст] / В. Н. Калаев, Е. А. Калаева, А. П. Преображенский, О. В. Хорсева // Системный анализ и управление в биомедицинских системах, 2007. – Т. 6. – № 3. – С. 755-759.

29. Каменщиков Ф. А. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта [Текст] / Ф. А. Каменщиков, Е. И. Богомольный. – Москва: Институт компьютерных исследований; Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2006. – 525 с.
30. Кипящие камни (Цеолиты) [Текст] / сост. Н. В. Кусова; вступ. статья Л. П. Степановой. – Орел: Орлов. обл. публич. б-ка им. И.А. Бунина, 2005. – 18 с.
31. Киреева Н. А. Биологическая очистка нефтезагрязненного водоема [Текст] / Н. А. Киреева, Т. С. Онегова // Вода и экология: проблемы и решения, 2004. – №2. – С. 67-69.
32. Котова Д. Л. Термический анализ ионообменных материалов [Текст] / Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев. – М.: Наука, 2002. – 157 с.
33. Кремнистые породы СССР (диатомиты, опоки, трепелы, спонголиты, радиоляриты) [Текст] / под ред. У. Г. Дистанова. – Казань: Татарское книгоиздательство, 1976. – 412 с.
34. Латыпова А. Ш. Очистка сточных вод от нефтяной пленки модифицированными сорбционными материалами [Текст] / А. Ш. Латыпова, Д. В. Орлов, С. В. Степанова // Сборник докладов Международной научно-технической конференции «Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды», Алушта, 2019. – С. 227-231.
35. Левченко М. Л. Состояние сырьевой базы и возможности использования глауконитов в России [Текст] / М. Л. Левченко // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление, 2008. – №2. – С. 27-31.
36. Левченко М. Л. Структурно-текстурные характеристики природных и активированных алюмосиликатов (глауконитов) [Текст] / М. Л. Левченко, А. М. Губайдуллина, Т. З. Лыгина // Вестник Казанского технологического университета, 2009. – №4. – С. 58-61.
37. Лисичкин Г. В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии [Текст] / Г. В. Лисичкин. – М.: Химия, 1986. – 556 с.

38. Лисичкин Г. В. Химия привитых поверхностных соединений [Текст] / Г. В. Лисичкин, А. Ю. Фадеев, А. А. Сердан и др. – М.: Физматлит, 2003. – 589 с.
39. Лыгина Т. З. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов: монография [Текст] / Т. З. Лыгина, О. А. Михайлова, А. И. Хацринов, Т. П. Конюхова. – Казань: Изд-во Казан.гос. технол. ун-та, 2009. – 120 с.
40. Макарова И. В. Исследование и разработка технологического процесса очистки натрий-карбоксиметилцеллюлозы методом экстракции [Текст]: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.08 / Инна Валерьевна Макарова. - Бийск, 2018. – 113 с.
41. Макарова И. В. Очистка технической Na-КМЦ методом непрерывной экстракции [Текст] / И. В. Макарова, К. В. Маскаева, В. А. Куничан, Н. Н. Волкова, А. И. Легаев // Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности». – Бийск: Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет», 2013. – С. 455-457.
42. Малышкина Е. С. Использование природных сорбентов в процессе очистки воды от нефтепродуктов [Текст] / Е. С. Малышкина, Е. И. Вялкова, Е. Ю. Осипова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета, 2019. – №1. – С. 188-200.
43. Малышкина Е. С. Классификация сорбентов, используемых в технологиях очистки сточных вод от нефтепродуктов [Текст] / Е. С. Малышкина // Градостроительство и архитектура, 2020. – Т. 10. – № 3. – С. 26-34.
44. Мерициди И. А. Критерии выбора нефтяного сорбента для локализации аварийных разливов нефти на поверхности водоемов [Текст] / И. А. Мерициди, А. В. Шлапаков // Вестник УКАНГ, 2017. – №4. – С. 52-57.
45. Месяц С. П. Изменение морфологии поверхности вермикулита для получения сорбентов нефти на его основе [Текст] / С. П. Месяц, С. П. Остапенко

// Вестник Московского государственного университета. – 2009. – Т. 12, №4. – С. 747-750.

46. Миронов В. Исследования свойств порошковых ферромагнитных сорбентов для сбора нефтепродуктов с водной поверхности [Текст] / В. Миронов, В. Земченков, В. Лапковский, Ю. Трейс, В. Савич // Экологический вестник, 2013. - №1 (23). – С. 32-40.

47. Миронов В. Сорбенты с ферромагнитными свойствами [Текст] / В. Миронов, А. Шишкин, Ю. Трейс, Ю. Ушеренко // Сотрудничество – катализатор инновационного роста: сборник материалов Белорусско-Прибалтийского форума, 22-23 октября 2015 года. – Минск: БНТУ, 2015. – С. 5-6.

48. Морозов А. В. Современные технологические ресурсы формирования гидрофобных свойств текстильных материалов [Текст] / А. В. Морозов // Международный студенческий научный вестник, 2018. – №5. – С. 168-168.

49. Николаева Л. А, Котляр М. Н., Хамзина Д. А. Ликвидация нефтяных разливов с поверхности водных объектов новым гидрофобным сорбционным материалом [Текст] / Л. А. Николаева, М. Н. Котляр, Д. А. Хамзина // Вода и экология: проблемы и решения, 2017. – №4 (72). – С. 53-61.

50. Нифталиев С. Влияние термической активации глауконита на его влаго- и нефтеемкость [Текст] / С. Нифталиев, Ю. Перегудов, Н. Мокшина, Р. Мэжри, И. Саранов // Экология и промышленность России, 2019. – Т. 23, №7. – С. 42-47.

51. Нифталиев С. И. Исследование состояния воды в химически обработанных образцах глауконита методом термического анализа [Текст] / С. И. Нифталиев, Ю. С. Перегудов, Р. Мэжри, И. А. Саранов // Сорбционные и хроматографические процессы, 2018. – Т. 18, №4. – С. 598-605.

52. Нифталиев С. И. Ферромагнитный сорбент для сбора нефти с водной поверхности [Текст] / С. И. Нифталиев, Ю. С. Перегудов, Ю. Г. Подрезова // Экология и промышленность России, 2012. – №10. – С. 24-25.

53. Пат. 2035994 Российская Федерация, МПК-8 В01J20/16. Алумосиликатный адсорбент – «Сиаллит» и способ его получения [Текст] /

Челищев Н. Ф.: заявитель и патентообладатель Товарищество с ограниченной ответственностью «Экос»: заяв. 15.12.1993: опубл. 27.05.1995, Бюл. №15.

54. Пат. 2234976 Российская Федерация, МПК В01J 20/18 (2006.01), В01J 20/30 (2006.01), В03В 9/00 (2006.01). Способ подготовки сорбционного фильтрующего материала [Текст] / Хатькова А. П., Мязин В. П., Никонов Е. А.: заявитель и патентообладатель Читинский государственный технический университет - №2002122116/15: заяв. 13.08.2002: опубл. 27.08.2004, Бюл. №24.

55. Пат. 2235692 Российская Федерация, МПК7 С02F 9/14. Устройство для очистки сточных вод от нефтепродуктов [Текст] / Каплан А. Л., Пономарева Н. Н., Каплан И. А., Абрамов А. Ю., Васильева А. А.: № 99119918/15: заяв. 16.09.99: опубл. 10.09.04, Бюл. №25.

56. Пат. 2237618 Российская Федерация, МПК С02F 1/40 (2006.01), С02F 103/44 (2006.01). Устройство для очистки сточных вод от нефтепродуктов [Текст] / Шелковский В. К., Ганин А. И., Вишкин В. К.: заявитель и патентообладатель ООО Самаратрансгаз - №2003107626/15: заяв. 20.03.03: опубл. 10.10.2004, Бюл. №28.

57. Пат. 2277437 Российская Федерация, МПК В01J 20/24 (2006.01), В01J 20/30 (2006.01), С02F 1/28 (2006.01). Сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов, способ получения сорбента и способ сбора нефти и нефтепродуктов [Текст] / Успенский Г. Р., Сагалаев В. А., Мищук Д. С.: заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «САЙНТЕК» – №2004131076/15: заяв. 22.10.2004: опубл. 10.04.2006, Бюл. №10.

58. Пат. 2463106 Российская Федерация, МПК В01J 20/30 (2006.01), 01J 20/26 (2006.01), В01J 20/22 (2006.01). Способ получения сорбента для очистки водной поверхности и почвы от нефти и нефтепродуктов [Текст] / Сироткина Е. Е., Борило А. В.: заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «АРКОН Технологии» – № 2011111226/05: заяв. 24.03.2011: опубл. 10.10.2012, Бюл. №28.

59. Пат. 2550425 Российская Федерация, МПК E02B 15/04 (2006.01), С02F 1/52 (2006.01) Способ сбора нефти или нефтепродуктов с поверхности воды

(варианты) [Текст] / Елагин А. А., Миронов М. А.: заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «НПО БиоМикроГели» – № 2014124090/13: заяв. 11.06.2014: опубл. 10.05.2015, Бюл. №13.

60. Пашаян А. А. Проблемы очистки загрязненных нефтью вод и пути их решения [Текст] / А. А. Пашаян, А. В. Нестеров // Экология и промышленность России. – 2008. – №5. – С. 32-35.

61. Пашаян А. А., Хомякова Е. Н., Нестеров А. В., Щетинская О. С. Новые способы регенерационной очистки сточных вод от углеводородного загрязнения: монография [Текст] / под ред. Пашаяна А. А. – Брянск: РИО ФГБОУ ВПО БГИТА, 2013. – 199 с.

62. Перегудов Ю. С. Сорбенты на основе для сбора нефти и нефтепродуктов [Текст] / Ю. С. Перегудов, Р. Мэжри, Е. М. Горбунова, С. И. Нифталиев // Конденсированные среды и межфазные границы, 2020. – Т. 22(2). – С. 257-265.

63. Преображенский Ю.П. Проблемы управления в производственных организациях [Текст] / Ю. П. Преображенский // Материалы XIII международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы развития хозяйствующих субъектов, территорий и систем регионального и муниципального управления», 2018. – С. 208-211.

64. Русинов Д. А. Новая технология производства гранулированного сорбента на основе природного глауконита [Текст] / Д. А. Русинов // Материалы I Национальной научно-практической конференции с международным участием «Инновации природообустройства и защиты окружающей среды», Саратов, 2019. – С. 209-212.

65. Русинов Д. А. Сорбционная очистка глауконитом загрязненных водоемов нефтью и нефтепродуктами [Текст]/ Д. А. Русинов // Материалы I Национальной научно-практической конференции с международным участием «Инновации природообустройства и защиты окружающей среды», Саратов, 2019. – С. 213-215.

66. Русинов Д. А. Технология очистки почв и грунтов от нефтяных загрязнений сорбентом на основе природного глауконита и биопрепарата [Текст] / Д. А. Русинов, Ю. А. Холопов // Материалы 18-й Международной научной конференции «Сахаровские чтения 2018 года: экологические проблемы XXI века», Минск, 2018. – С. 166-167.

67. Самойлов Н. А. Формирование консолидированного слоя системы углеродный сорбент – нефть при сборе нефти с места аварийного разлива [Текст] / Н. А. Самойлов // Журнал прикладной химии, 2004. – №2. – С. 328-334.

68. Свиридов В. В. Закономерности очистки воды от масел и нефтепродуктов с помощью сорбционно-коалесцирующих материалов [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.04 / Владислав Владиславович Свиридов. – Екатеринбург, 2005. – 22 с.

69. Синельцев А. А. Разработка нового высокоэффективного адсорбента на основе природного глауконита для очистки сточных и питьевых вод [Текст] / А. А. Синельцев, Т. И. Губина // Сборник научных трудов 5-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Экологические проблемы промышленных городов», Саратов, 2011. – С. 258-260.

70. Сироткина Е. Е. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов [Текст] / Е. Е. Сироткина, Л. Ю. Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – №13. – С. 359-377.

71. Собгайда Н. А. Ресурсосберегающие технологии применения сорбентов для очистки сточных вод от нефтепродуктов [Текст] / Н. А. Собгайда, Л. Н. Ольшанская. – Саратов: Наука, 2010. – 148 с.

72. Сухорученков Б. И. Анализ малой выборки. Прикладные статические методы [Текст] / Б. И. Сухорученков. – М.: Вузовская книга, 2010. – 384 с.

73. Таныгина Е. Д. Применение глауконита и его дисперсный состав [Текст] / Е. Д. Таныгина [Текст] // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки, 2013. – Т. 18, №3. – С. 1011-1014.

74. Татаринцева Е. А. Ликвидация разливов нефтепродуктов на поверхности воды с помощью сорбционных материалов [Текст] / Е. А.

Татаринцева, Е. А. Бухарова, И. В. Долбня // Сборник статей по материалам XV Международной научно-практической конференции «Комплексные проблемы техносферной безопасности. Задачи, технологии и решения комплексной безопасности», Воронеж, 2019. – С. 162-166.

75. Татаринцева Е. А. Сорбционный материал для очистки воды от нефтепродуктов [Текст] / Е. А. Татаринцева, Е. А. Бухарова, Л. Н. Ольшанская // Экология и промышленность России, 2014. – №7. – С. 26-28.

76. Телушкина Т. Ю. Опыт изучения и применения глауконитового песка [Текст] / Т. Ю. Телушкина, А. В. Медведев, В. Н. Пермяков // Материалы Международной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири». – Тюмень: ТюмГНГУ, 2013. – Т. 3. – С. 27-35.

77. Ушакова Е. С. Влияние процесса гидрофобизации на свойства магнитных углеродных сорбентов [Текст] / Е. С. Ушакова, А. Г. Ушаков, Л. В. Соловьев // Южно-сибирский научный вестник, 2020. - №1. – С. 39-44.

78. Фоминых А. М. Модернизация коалесцирующих фильтров для очистки сточных вод от мойки автомобилей [Текст] / А. М. Фоминых, Х. Джнад // Строительство и архитектура, 1991. – №2. – С. 77-81.

79. Химическая энциклопедия [Текст]/ Редкол.: Кнунянц И. Л. и др. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – 671 с.

80. Химические системы. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://chemsystem.ru/page/branches/> (Дата обращения: 20.10.2018).

81. Хлесткин Р. Н. Материалы и средства сорбционного сбора аварийных разливов нефти и нефтепродуктов [Текст] / Р. Н. Хлесткин, Н. А. Самойлов // Мир нефтепродуктов. – 2005. – №2. – С. 38-41.

82. Хрестенко Р. В. Требования к сорбентам для сбора разливов и проливов нефтепродуктов в городской среде [Электронный ресурс] / Р. В. Хрестенко, В. Н. Азаров // Инженерный вестник Дона. – 2019. – №. 6 (57). – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/trebovaniya-k-sorbentam-dlya-sbora-razlivov-i-prolivov-nefteproduktov-v-gorodskoy-srede> (Дата обращения: 26.12.2019).

83. Шарапова А. В. Утилизация отработанных растворов на основе этиленгликоля и пропиленгликоля [Текст] / А. В. Шарапова, М. В. Бузаева, А. В. Лакаев и др. // Тезисы докладов Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов». – М.: РХТУ, 2012. – С. 188–189.
84. Шестак Я. Теория термического анализа [Текст] / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
85. Щукин Е. Д. Коллоидная химия [Текст] / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.
86. Akhavan B. Hydrophobic plasma polymer coated silica articles for petroleum hydrocarbon removal / B. Akhavan, K. Jarvis, P. Majewski // *ACS Applied materials & interfaces*, 2013. – Vol. 5, №17. – P. 8563-8571.
87. Azizian S. Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: Equilibrium, kinetics and modeling / S. Azizian, M. Haerifar, H. Bashiri // *Chemical Engineering Journal*, 2009. – Vol. 146, №1. – P. 36-41.
88. Banerjee S. S. Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust / S. S. Banerjee, M. V. Joshi, R. V. Jayaram // *Chemosphere*, 2006. – Vol. 64, №6. – P. 1026-1031.
89. Ben-Naim A. Y. Hydrophobic interactions / A. Y. Ben-Naim. – New York: Plenum Press, 1980. – 311 p.
90. Cough P. S., Zwarts F. J. Modeling heterogeneous two-phase reacting flow / P. S. Cough, F. J. Zwarts // *AIAA Journal*, 1989. – Vol. 17, №1. – P. 17–25.
91. Gao Z. Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes / Z. Gao, T. Bandosz, Z. Zhao, M. Han // *Journal of hazardous materials*, 2009. – Vol. 167, № 1-3. – P. 357-365.
92. Garrett R. H., Grisham C. M. Biochemistry / R. H. Garrett, C. M. Grisham. – Inc., Boston: Cengage Learning, 2016. – 1280 p.
93. Gomari R. Effect of Fatty Acids, Water Composition and pH on the Wettability Alteration of Calcite Surface / R. Gomari, K. A. and A. A. Hamouda // *J. Pet. Sci. Eng.*, 2006. – Vol. 50, №2. – P. 140-150.

94. Lu Thi Yen. The change in cation exchange complex and sorption capacity of natural sorbent in acid and alkaline activation / Lu Thi Yen, V. Yu. Khokhlov, L. I. Belchinskaya // Modern problems of adsorption dedicated to the anniversary of academician M. M. Dubinin: book of abstr. – M., 2011. – P. 227.
95. Mehta D. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater / D. Mehta, S. Mazumdar, S. K. Singh // Journal of water process engineering, 2015. – Vol. 7. – P. 244-265.
96. Patowary M. A facile preparation of superhydrophobic and oleophilic precipitated calcium carbonate sorbent powder for oil spill clean-ups from water and land surfaces / M. Patowary, K. Pathak, R. Ananthakrishnan // RSC Advances, 2015. – Vol. 5, №97. – P. 79852-79859.
97. Sanhueza V. Synthesis of ZSM-5 from diatomite: a case of zeolite synthesis from a natural material / V. Sanhueza, U. Kelm, R. Cid, L. López-Escobar // Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2004. – Vol. 79, №7. – P. 686-690.
98. Sarikanat M. Determination of properties of *Althaea officinalis* L. (Marshmallow) fibres as a potential plant fibre in polymeric composite materials / M. Sarikanat, Y. Seki, K. Sever, C. Durmuşkahya // Composites Part B: Engineering, 2014. – Vol. 57. – P. 180-186.
99. Shishkin A. et al. Ferromagnetic sorbents for collection and utilization of oil products / A. Shishkin, V. Mironov, V. Lapkovskis, J. Treijs, A. Korjakins // Key Engineering Materials, 2014. – Vol. 604. – P. 122-125.
100. Silverstein T. P. (1998). The real reason why oil and water don't mix / T. P. Silverstein // Journal of chemical education, 1998. – Vol. 75, №1. – P. 116-346.
101. Singh B. et al. Magnetic scaffolds in oil spill applications / B. Singh, S. Kumar, B. Kishore, Narayanan T. N. // Environmental Science: Water Research & Technology, 2020. – Vol. 6. – P. 436-463.
102. Treijs J. Ferromagnetic Sorbents and Their Potential for Collecting Pollution with Spilled Oil Products: PhD Thesis / Juris Treijs. – Riga: RTU, 2018. – 98 p.

103. Williams David B., Carter C. Barry. Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science / Williams David B., Carter C. Barry // New York: Springer Science+Business Media, 2009. – P. 780.

104. Younis S.A. Modeling and optimization of oil adsorption from wastewater using an amorphous carbon thin film fabricated from wood sawdust waste modified with palmitic acid / S. A. Younis, M. El-Sayed, Y. M. Moustafa // Environmental processes, 2017. – Vol. 4, №1. – P. 147-168.

ПРИЛОЖЕНИЕ**АКТ
о практическом применении результатов
кандидатской диссертационной работы Мэжри Рами**

Диссертационная работа Мэжри Р. посвящена изучению физико-химических свойств (гидрофобность, плавучесть) сорбентов, их сорбционных свойств по отношению к воде, нефти и нефтепродуктам в зависимости от размера частиц глауконита, количества гидрофобного агента, температуры активации.

Актуальным достижением диссертационной работы являются разработка технологической схемы получения порошкообразного и гранулированного сорбентов с гидрофобными и магнитными свойствами на основе глауконита для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов, а также рекомендации по применению порошкового и гранулированного сорбентов с заданными свойствами, при которых наблюдается высокая степень извлечения нефти и нефтепродуктов с водной и твердой поверхностей.

Предложенные Мэжри Р. сорбенты на основе глауконита позволят:

- использовать их для ликвидации разливов на любых поверхностях с целью предотвращения негативного воздействия на окружающую среду;

- применять полученные сорбенты для очистки сточных вод, содержащих нефть и синтетические масла на территориях предприятий, осуществляющих эксплуатацию и продажу нефтепродуктов производственная и хозяйственная деятельность, которых связана с возможным разливом жидких нефтепродуктов в процессе их транспортировки, использования, перелива или хранения;

- предлагаемые сорбенты быстро поглощают нефтепродукты без остатков, при этом полностью удаляется радужная пленка, что позволяет результативно собирать загрязнения на территориях АЗС.

Разработанные модифицированные сорбенты и рекомендации по их применению, предложенные Р. Мэжри, предполагается использовать для внедрения на Воронежской топливной компании «ВТК» (г. Воронеж), что обеспечит высокий уровень экологической безопасности производства в условиях конкретного предприятия.

Генеральный директор ООО «ВТК»

18.02.2021



Барышникова О.А.