

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОФОБИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Е.С. Ушакова, А.Г. Ушаков, Л.В. Соловьева

*Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачёва
г. Кемерово*

Изучено влияние процесса гидрофобизации (на примере кремнийорганических жидкостей) на свойства углеродных магнитных сорбентов, полученных с использованием углеродсодержащих отходов промышленных предприятий. Данный метод модификации сорбентов позволит повысить их эффективность при устранении нефтеразливов за счет снижения влагоемкости, а, следовательно, повышения плавучести.

Ключевые слова: магнитные сорбенты, гидрофобизация, нефтеразливы.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одними из наиболее опасных веществ, оказывающих негативное влияние на окружающую среду, являются нефть и продукты её переработки.

В состав нефти входят [1, 2]:

- алифатические углеводороды, содержание которых достигает 57% (алканы и циклоалканы);
- около 29% приходится на ароматические углеводороды;
- на долю асфальтенов, меркаптанов, нафтеновых кислот, воды, газов и других веществ приходится 14%.

Загрязнение окружающей среды происходит в результате добычи, транспортировки, переработки, утилизации нефти и нефтепродуктов, несанкционированного сброса нефтепродуктов в водоёмы, техногенных аварий и в результате деятельности промышленного производства. В большей степени загрязнение водной среды становится результатом ошибок при транспортировке нефти, на которую приходится около 35% [1].

Расплаваясь по водной поверхности, нефть загрязняет достаточно большие площади водоёмов. Единица объёма нефти способна загрязнить объём воды в тысячу раз превосходящий её. Это связано с содержанием в ней ПАВ, которые способствуют образованию стабильных нефтеводных эмульсий. Образующаяся при растекании нефтепродуктов тонкая нефтяная плёнка препятствует воздухообмену, что оказывает негативное влияние на растительный, а также животный мир. Если толщина нефтяной плёнки превышает 0,1 мм, в водоёме замедляются процессы как проникновения атмосферного кислорода в воду, так и удаления из воды углекислоты.

Попадание нефтепродуктов в организм может привести к нарушению физиологической активности, вызвать острые и хронические заболевания, а также поражения кожных покровов, вызванных внедрением углеводородов в организм и т.д. Некоторые фракции нефти, находящиеся в воде, являются токсичными.

Чем выше их концентрация при растворении в воде, тем большую опасность для организма они представляют. Нефть способна образовывать с водой токсичные эмульсии, которые вызывают удушье у живых организмов.

Нефтепродукты, находящиеся в водной среде, могут разрушаться микроорганизмами, но данный процесс протекает достаточно медленно. Также нефть и её продукты могут накапливаться на дне водоёмов, что приводит к вторичному загрязнению окружающей среды [1, 3].

В современном мире существуют механические, химические, физические, физико-химические и микробиологические методы, обеспечивающие эффективную защиту окружающей среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами.

В настоящее время широкое распространение получил сорбционный метод, который подразумевает использование сорбентов, наносимых на водную поверхность. Преимуществами данного метода являются:

- удаление разных типов нефти и нефтепродуктов;
- отсутствие вторичного загрязнения.

К основным показателям свойств сорбентов относят высокую нефтеёмкость, гидрофобность (сорбенты с высокой гидрофобностью поглощают меньше влаги), плавучесть (позволяет удерживать отработанный сорбент на поверхности воды), возможность управления процессом (например, использование магнитных сорбентов, которые собираются с поверхности воды при помощи магнитного поля), а также широкий диапазон рабочих температур [4].

В качестве сорбентов используют различные природные и искусственные органические (торф, опилки, сельскохозяйственные отходы и др.) и неорганические (песок, цеолиты, туфы, пемза, различные виды глин и т.д.) материалы. Качество сорбентов из неорганических материалов достаточно низкое, нефтеёмкость недостаточно высокая, а при ликвидации разлива на воде они тонут вместе с

нефтью, что не наблюдается при использовании органических сорбентов [5-9].

Одним из наиболее распространённых в России природных органических сорбентов является торф, из которого получают гидрофобные сорбенты и активированные угли. Сорбенты из углей не обладают высокой плавучестью и пористостью. Пористость графита увеличивается искусственно (вспучивание в вакууме при высоких температурах графитовых паст, получение фуллереноподобных саж в электрической дуге и т.д.).

На кафедре химической технологии твердого топлива Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева разработаны сорбенты на основе углеродсодержащих отходов угольных, деревообрабатывающих предприятий и активного ила биологических очистных сооружений с добавлением магнитного компонента [10–12].

Свойства разработанных магнитных нефтесорбентов представлены в табл. 1 [13].

Табл. 1. Свойства магнитных сорбентов

Параметры	С магнетитом из золы сжигания углей	С синтетическим магнетитом
Влажность, %	1,91	1,81
Зольность, %	45,97	39,58
Плотность, кг/м ³	269,17	233,23
Выход летучих веществ, %	18,24	21,51
Прочность на сжатие, кг/гранула	0,64	0,52
Нефтеёмкость, г/г	2,97	3,01
Влагоёмкость, г/г	3,07	2,90
Сорбция на разделе нефть:вода, г нефти / г сорбента	2,67	3,21

Магнитный сорбент, в состав которого входит магнетит из золы углей, обладает более высокими показателями влажности, зольности, плотности, прочности на сжатие и влагоёмкости, что связано со свойствами используемых магнетитов и их природой. Синтетический магнетит получают сжиганием в кислороде железа, а магнетит из золы углей образуется в результате термохимического преобразования соединений пирита (FeS₂) и сидерита (FeCO₃) в минерал магнетит (Fe₃O₄) при сжигании углей.

Разработанные сорбенты хорошо себя показали при очистке воды от нефти и нефтяных продуктов в лабораторных условиях. Однако в настоящее время стоит задача повышения их нефтеёмкости и понижения влагоёмкости

Для понижения влагоёмкости материалов используется процесс обработки гидрофобизатором. Гидрофобизатор – это раствор, который применяется для обработки поверхностей материалов для придания им гидрофобных свойств.

В настоящее время существует два основных вида гидрофобизаторов:

- на водной основе, в состав которых входят вода и жиры. Данные гидрофобизаторы не препятствуют воздухообмену, создают прочное покрытие на материале, которое не пропускает влагу. Наносятся такие гидрофобизаторы методом пропитки, в результате чего жиры закупоривают поры и микротрещины, таким образом, препятствуя проникновению влаги в материал. Недостатком гидрофобизаторов на водной основе является небольшой срок эксплуатации, так как со временем они водой же и вымываются;

- чаще всего используют кремнийорганические гидрофобизаторы (силиконовые) на основе: алкилсиликонов калия, алкоксисиланов, гидросодержащих силоксанов и гидросодержащих силоксанов (каучуки). Данный вид гидрофобизаторов имеет устойчивость к воздействию осадков и ультрафиолета, к температурным перепадам, а также безопасен для окружающей среды. Кроме того, они сохраняют пористость и воздухопроницаемость материала и отличаются долгим сроком службы [14].

Цель работы – изучение влияния кремнийорганического гидрофобизатора на свойства углеродных магнитных сорбентов, полученных на основе углеродсодержащих отходов промышленных предприятий.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Методика исследования

В качестве основного исходного сырья в работе рассматривали отходы деревообрабатывающих предприятий – опилки, кек – обезвоженный избыточный активный ил биологических очистных сооружений и магнитную составляющую – магнетит синтетический (Fe₃O₄) или полученный из золы сжигания углей, параметры которых представлены в табл. 2, 3 [12].

Табл. 2. Характеристика сырья

Определяемый параметр	Древесные опилки	Кек
Влажность, %	5	92
Зольность, %	5–7	37
Плотность, кг/м ³	105–117	1201
Размер частиц, мм	0,5–2	–
Выход летучих веществ, %	75	85,5
pH	–	6,3–7,3

Табл. 3. Характеристика магнитной составляющей

Определяемый параметр	Синтетический магнетит	Магнетит из золы углей
Цвет	Чёрный матовый	Чёрный блестящий
Запах	Нехарактерный	Не имеет
Насыпная плотность, кг/м ³	1364	2242
Влажность, %	0	0
Зольность, %	99,98	99,75
Поведение на воде	Плавают на поверхности воды	Оседает на дно
Фракционный состав	Присутствуют пылящие частицы	Однородный состав, отсутствуют пылящие частицы

Изготовление сорбентов включало в себя несколько этапов:

1. Смешение. Для поддержания формы гранул, созданных на основе углеродсодержащих отходов деревообрабатывающих предприятий, использовалось связующее вещество (биомасса) – остаток анаэробного сбраживания избыточного активного ила биологических очистных сооружений. Содержание связующего вещества в смеси составляло 80%.

Для наделения сорбентов магнитными свойствами вводили магнетит – 4% от массы смеси.

2. Гранулирование. Готовую смесь после предварительного перемешивания загружали в гранулятор барабанного типа (состоящий из полиэтиленового барабана диаметром 27 см, длиной 31 см и электромеханической части), где методом окатывания получали гранулы. Гранулирование проходило в течение 15–20 минут при скорости обращения барабана 60–80 об./мин.

3. Сушка гранул осуществлялась в инфракрасном шкафу, где под воздействием инфракрасных лучей влага, содержащаяся в гранулах, испарялась. Температура внутри установки находилась в пределах 40–60°C.

4. Сортировка. Высушенные гранулы сортировали для выделения фракции оптимального размера от 0,5 до 1 см. Остальные гранулы подвергали разрушению и повторному процессу грануляции.

5. Пиролиз гранул. После загрузки гранул в металлическую реторту (диаметром 3 см и длиной 79 см), последнюю помещали в трубчатую печь и постепенно нагревали до температуры 600°C.

В результате пиролиза гранул из реторты удалялась парогазовая смесь, состоящая из паров воды и смолы, а также таких газов, как углеводородов непредельного ряда (группы этилена).

6. Охлаждение. После пиролиза, через реторту пропускали инертный газ CO_2 для мягкого охлаждения сорбента до температуры 200°C. Дальнейшее охлаждение продолжали на воздухе.

В качестве модифицирующей добавки, которая теоретически должна блокировать проникновение влаги в поры сорбента, рассматривали гидрофобизатор на основе силосанов (С 417, ТУ 2386-013-18341150-02 с изм. 1-2). Используемый гидрофобизатор практически без запаха, нетоксичен, пожаровзрывобезопасен, не содержит растворителей и термически устойчив [15].

Обработка сорбентов проводили методом пневматического распыления с помощью краскопульта в количестве 3–4% от массы нефтесорбента. Гидрофобизатор наносили в 2 слоя с промежутком в 10 минут. После обработки сорбенты оставляли на сушку в течение 24 часов в нормальных условиях, а по истечению в сушильном шкафу при 100°C до постоянной массы.

Влагоёмкость, нефтеёмкость и плотность полученных нефтесорбентов определяли в соответствии с ГОСТ 33627-2015 «Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов».

Для определения влажности готового продукта применяли ГОСТ 12597-67 «Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе», а зольность – по ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твёрдое минеральное. Определение зольности».

Прочность на сжатие сферических образцов равна массе грузиков, установленных на пластике, которая в свою очередь давит на образец нефтесорбента.

Под характеристикой «плавучесть» рассматривается минимальное время, в течение которого нефтесорбент даже после 100% насыщения нефтью или нефтепродуктами не тонет в обессоленной воде.

Результаты исследований

Основной показатель, на который влияет гидрофобизатор по своему назначению – влагоёмкость сорбента.

На рис. 1 и 2 представлены показатели влагоёмкости и нефтеёмкости магнитных сорбентов до и после обработки гидрофобизатором.

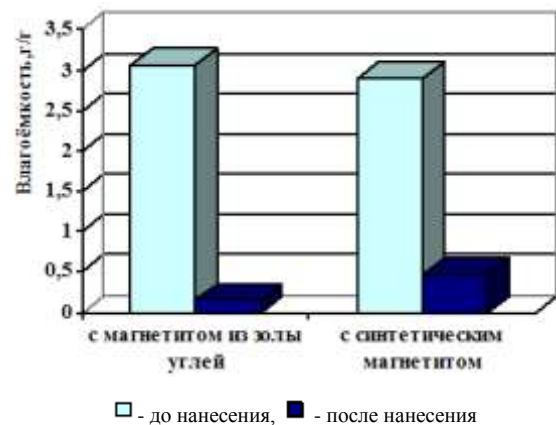


Рис. 1. Усреднённые результаты показателя влагоёмкости до и после обработки гидрофобизатором

После обработки сорбента гидрофобизатором происходит снижение показателя влагоёмкости, при этом в большей степени влагоёмкость уменьшилась у магнитных сорбентов с магнетитом из золы углей. Природа выявленной закономерности в настоящее время не установлена, в связи с чем необходимы дополнительные исследования.

Нефтеёмкость после обработки гидрофобизатором практически не изменилась.

На рис. 3 представлены показатели влажности исследуемых сорбентов, выраженные в процентах, до и после обработки гидрофобизатором.

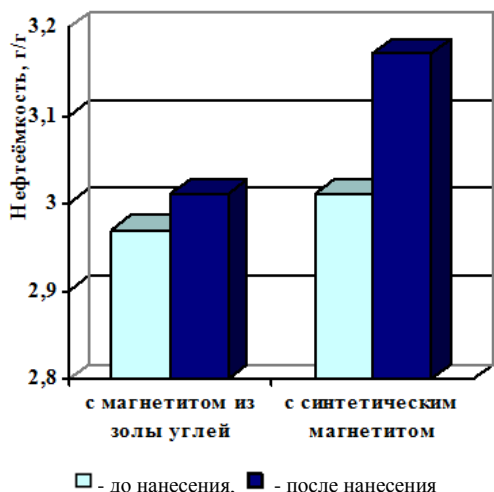


Рис. 2. Усреднённые результаты показателя нефтеёмкости до и после обработки гидрофобизатором

Влажность сорбентов, независимо от используемого магнетита, после обработки гидрофобизатором незначительно увеличилась.

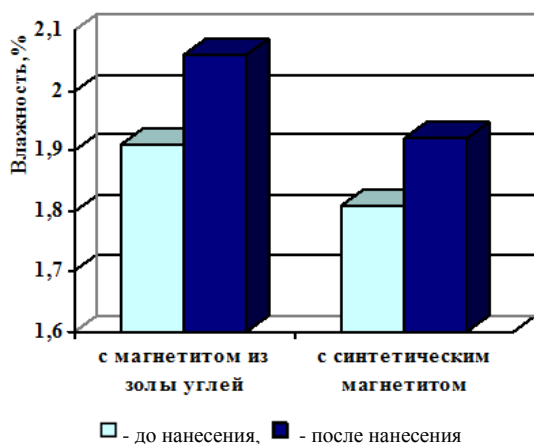


Рис. 3. Усреднённые результаты показателя влажности до и после обработки гидрофобизатором

Ниже рассмотрены изменения показателя зольности, измеряемого в процентах, после модификации магнитных сорбентов (рис. 4).

Из полученных результатов видно, что зольность магнитных сорбентов после обработки гидрофобизатором, в отличие от необработанных сорбентов, практически не изменилась, следовательно, содержание неорганической части не изменилось.

На рис. 5 представлены показатели плотности исследуемых магнитных сорбентов, измеряемые в кг/м³.

Влияние процесса гидрофобизации на прочность магнитных сорбентов представлено на рис. 6.

За счёт добавления гидрофобизатора в состав нефтесорбента увеличивается его масса и повышается плотность, при этом показатель прочности практически не изменяется. Плотность магнитных сорбентов с магнетитом из золы углей выше, чем

плотность сорбентов с синтетическим магнетитом, так как насыпная плотность магнетита из углей значительно выше.

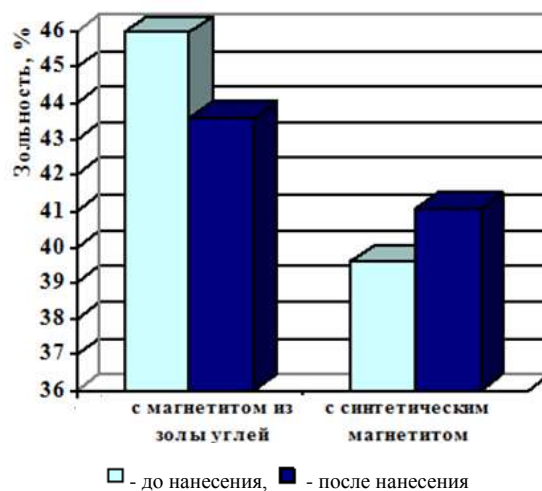


Рис. 4. Усреднённые результаты показателя зольности до и после обработки гидрофобизатором

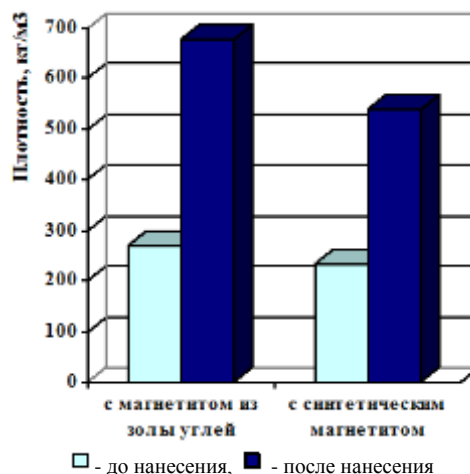


Рис. 5. Усреднённые результаты показателя плотности до и после обработки гидрофобизатором

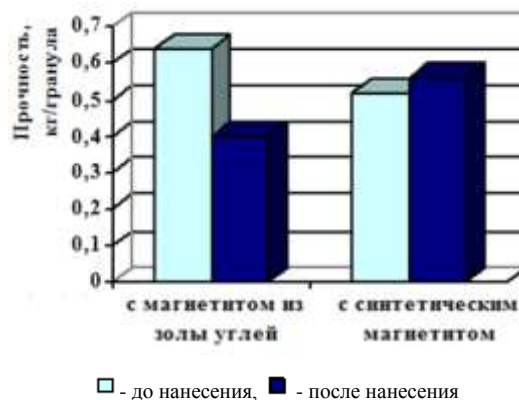


Рис. 6. Усреднённые результаты показателя прочности до и после обработки гидрофобизатором

В табл. 4 приведено сравнение характеристик разрабатываемого нефтесорбента с аналогами

Табл. 4. Сравнение сорбента с аналогами

Сорбент	Нефтеёмкость, г/г	Влагоёмкость, г/г	Плавуемость, сут.	Расход на одну тонну нефти, руб.
Магнесорб	3,2	0,1	Более 20	5 000
Просорб	5,0	2,6	5–7	75 200
Миксойл	6,0–8,0	1,0–2,0	Более 20	22 000
Сорбент С-ВЕРАД	2,0	0,02	Более 20	10 000

Как видно сорбент «Магнесорб» не уступает аналогам, а по показателю «стоимость», превосходит их, кроме того обладает еще магнитными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате лабораторных испытаний было выявлено, что после нанесения кремнийорганического гидрофобизатора на поверхность углеродных сорбентов, состоящих из опилок, кека и магнитной составляющей, показатель влагоёмкости уменьшился, при этом нефтеёмкость у сорбентов с синтетическим магнетитом осталась неизменной, что может обеспечить значительное повышение эффективности их использования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Двадненко, М.В. Воздействие нефти на окружающую среду / М.В. Двадненко, Р.В. Маджигатов, Н.А. Ракитянский // Международный журнал экспериментального образования. – 2017. – №3–1. – С. 89–90.
2. Алешин, И.В. Охрана окружающей среды при освоении ресурсов Мирового океана [Текст] / И.В. Алешин. – СПб.: СПбГМТУ, 2005. – 88 с.
3. Шамраев, А.В. Влияние нефти и нефтепродуктов на различные компоненты окружающей среды [Текст] / А.В. Шамраев, Т.С. Шорина // Библиография. – 2009. – №6. – С. 4.
4. Адсорбционная очистка сточных вод / М.В. Двадненко, [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – №10. – С. 214–215.
5. Малышкина, Е.С. Использование природных сорбентов в процессе очистки воды от нефтепродуктов / Е.С. Малышкина, Е.И. Вялкова, Е.Ю. Осипова // Вестник ТГАСУ Т. 2. – 2019. – С. 13.
6. Очистка нефтесодержащих сточных вод с помощью природных и искусственных сорбентов / Н.М. Привалова, [и др.] // Научный журнал КубГАУ. – 2015. – С. 10.

7. Пат. 2659285 Российская Федерация, МПК В01 J 20/20, В01 J 20/26, В01 J 20/32. Сорбент на основе модифицированного оксида графена и способ его получения [Текст] / Ткачёв А.Г.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ТГТУ». – заявл. 25.10.2017; опубл. 29.06.2018.

8. Пат. 2699634 Российская Федерация, МПК В01 J 20/16, С02F 1/28. Способ детоксикации водных сред, загрязнённых оксидом графена [Текст] / Крючкова М.А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО КФУ. – заявл. 24.10.2018; опубл. 06.09.2019.

9. Пат. 2689616 Российская Федерация, МПК С02F 1/46, В82Y 40/00. Способ сорбционной очистки водных сред от органических веществ и ионов тяжёлых металлов [Текст] / Ткачёв А.Г.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ТГТУ». – заявл. 09.10.2018; опубл. 28.05.2019.

10. Квашева, Е.А. Влияние содержания связующего материала в исходном сырье на влагоёмкость углеродных нефтесорбентов [Текст] / Е.А. Квашева, Е.С. Ушакова // Сборник материалов VI Всероссийской 59-й научно-практической конференции молодых ученых с международным участием «Россия молодая». – Кемерово: КузГТУ, 2014. – С. 4.

11. Брюханова, Е.С. Процессы получения нефтесорбента пиролизом гранул на основе древесных отходов и органического связующего в слоевых аппаратах [Текст] / Дис. канд. техн. наук: 05.17.08: защищена 11.06.13 / Брюханова Елена Сергеевна. – Томск, 2012. – 152 с.

12. Ушаков, А.Г. Утилизация обезвоженного избыточного активного ила с получением топливных гранул [Текст] / А.Г. Ушаков // Вестник КузГТУ. – 2010. – №5. – С. 142–144.

13. Квашева, Е.А. Введение магнетита в нефтесорбент для придания ему магнитоуправляемых свойств / Е.А. Квашева, Е.С. Ушакова, И.В. Козлова // Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Экологические проблемы промышленно развитых ресурсодобывающих регионов: пути решения» (22 декабря 2016 г.). – Кемерово: КузГТУ, 2016. – С. 5.

14. Гидрофобизация – перспективный способ улучшения качества стеновых керамических материалов / И.В. Пищ [и др.] // Химия и технология неорганических веществ. – 2010. – №3 – С. 55–60.

15. Алентьев, А.А. Кремнийорганические гидрофобизаторы [Текст] / А.А. Алентьев, И.И. Клетченков, А.А. Пашенко. – К.: Техническая литература СССР, 1962. – 109 с.

Ушакова Елена Сергеевна – к.т.н., доцент. Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачёва. Тел 8-923-616-16-36. e-mail: brels@list.ru.

Соловьёва Лилия Вячеславовна – студентка группы ХТ6-171. Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачёва. тел. 8-909-521-08-64. e-mail: SLilya.hnt@mail.ru.

Ушаков Андрей Геннадьевич – к.т.н., доцент. Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачёва. Тел 8-923-618-04-41. e-mail: elliat@mail.ru.

HYDROPHOBIZATION EFFECT ON THE PROPERTIES OF MAGNETIC CARBON SORBENTS

E.S. Ushakova, A.G. Ushakov, L.V. Soloveva

The influence of the hydrophobization process (on the example of organosilicon liquids) on the properties of carbon magnetic sorbents obtained using carbon-containing wastes of industrial enterprises is studied. This sorbents modification method will improve their efficiency in eliminating oil spills by reducing the moisture capacity, and consequently, increase buoyancy.

Key words: magnetic sorbents, hydrophobization, oil spills.

REFERENCES

1. Dvadnenko, M. V., R. W. Madjigoto, and N. A. Rakityanskiy, "Influence of oil on the environment," International journal of experimental education, Russia, No 3-1, pp. 89–90, 2017.
2. Aleshin, I. V., Environmental protection in the development of world ocean resources, SPb.: SPbGMTU. Russia: 2005.
3. Shamraev, A. V., and T. S. Shorina, "Influence of oil and oil products on various components of the environment," Bibliography, Russia, No 6, 2009.
4. Dyadnenko, M. V., et al, "Adsorption wastewater treatment," Modern high-tech technologies, Russia, No 10, pp. 214–215, 2010.
5. Malyshkina, E. C., E. I. Vyalkova, and E.YU. Osipova, "Use of natural sorbents in the process of water purification from oil products," Herald TGASU, Russia, pp. 13, 2019.
6. Privalova, N. M., et al, "Purification of oily wastewater using natural and artificial sorbents," Scientific journal KubSAU, Russia, pp. 10, 2015.
7. Tkachev, A. G., "Sorbent based on modified graphene oxide and method for its production," R.F. Patent 2659285, June 29, 2018.
8. Kryuchova, M. A., "Methods of detoxification of aqueous media contaminated with graphene oxide," R.F. Patent 2699634, September 6, 2019.
9. Tkachev, A. G., "Method of sorption purification of aqueous media from organic substances and heavy metal ions," R.F. Patent 2689616, May 28, 2019.
10. Kaseva, E. A., E. S. Ushakova, and I. V. Kozlov, "The Introduction of magnetite in Neftegarant to make it magnetically properties," The all-Russian youth scientific-practical conference "Ecological problems of industrialized natural resource regions: the way forward", Kemerovo, Russia, 2016.
11. Kaseva, E. A., and E. S. Ushakova "The Influence of content of binder in the feedstock moisture content on carbon Neftegarant," Proceedings of the VI all-Russian materials of 59-th scientific-practical conference of young scientists with international participation "young Russia", Kemerovo, Russia, 2014.
12. Bryukhanova, E. S., "Processes for producing Neftegarant pyrolysis of pellets based on wood waste and organic binder in layer apparatuses," Dis. Cand. tech. Sciences, Tomsk, Russia, 2012.
13. Ushakov, A. G., "The Disposal of the dewatered surplus sludge with the production of fuel pellets," Vestnik KuzGTU, Russia, No 5, pp. 142–144, 2010.
14. Pishch, I. V., et al, "Hydrophobization-a promising way to improve the quality of wall ceramic materials," Chemistry and technology of inorganic substances, Russia, No 3, pp. 55–60, 2010.
15. Alentiev, A. A., I. I. Kleschenko, and A. A. Pashchenko, Silicone water repellents, K.: technical literature of the USSR: 1962.

Ushakova Elena Sergeevna – PhD, associate Professor. T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University. Tel 8-923-616-16-36. e-mail: brels@list.ru.

Ushakov Andrey Gennadievich – PhD, associate Professor. T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University. Tel 8-923-618-04-41. e-mail: elliat@mail.ru.

Solovyova Liliya Vyacheslavovna –3 course student. T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University. Tel 8-909-521-08-64. e-mail: SLilya.httt@mail.ru.