

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 62 – 68

SORPTION ABILITY OF OIL SORBENTS OF VEGETABLE ORIGIN

**D. A. Baiseitov, M. I. Tulepov, Zh. Arapbaeva, Sh. E. Gabdrashova,
G. A. Esen, K. K. Kudaibergenov, Z. A. Mansurov**

Kazakh National University named after al-farabi, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: tulepov@rambler.ru

Keywords: oil sorbents, sorption ability, oil film.

Abstract. The dependence of sorption ability of obtained sorbents on amount of sorbents, sorption time, thickness of oil film, as well as the number of cycles of use of sorbents was investigated.

In the results of works, it was revealed that investigations allow to say about potential opportunity of use of sorbents as sorbents for removal of thin oil films.

УДК 544.46:665.75:662.7

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕФТЕСОРБЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

**Д. А. Байсейтов, М. И. Тулепов, Ж. Арапбаева, Ш. Е. Габдрашова,
Г. А. Есен, К. К. Кудайбергенов, З. А. Мансуров**

Казахский национальный университет им. аль-фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: нефтесорбенты, сорбционная способность, нефтяная пленка.

Аннотация. Была исследована зависимость сорбционной способности полученных сорбентов от количества сорбента, времени сорбции, толщины нефтяной пленки, а также числа циклов использования сорбента.

В результате проведенных работ выяснилось, что проведенные исследования позволяют говорить о потенциальной возможности применения синтезированных нами сорбентов как в качестве сорбентов для удаления тонких нефтяных пленок.

В настоящее время загрязнение поверхностных водоемов углеводородами нефти происходит не только при аварийных разливах нефти, но и при проведении регламентных работ, что увеличивает техногенную нагрузку на экосистему. Поэтому особенно важным становится процесс оперативного удаления нефтяного загрязнения с поверхности воды. Актуальным на пути к решению этой проблемы встает вопрос поиска материалов, пригодных как для сбора нефти с поверхности воды, так и для очистки сточных промышленных вод.

Очистка поверхности водоемов от загрязнений включает удаление пленки нефти механическими и (или) физико-химическими способами. Наиболее перспективным и экологически целесообразным считается способ удаления пленки нефтепродуктов с помощью нефтяных сорбентов [1]. Материалы, применяемые для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности водоемов, принято называть нефтяными сорбентами, а также нефтесобирателями и нефтепоглотителями. Одной из основных проблем при очистке поверхности водоемов от загрязнений является удаление тонкой нефтяной пленки, обладающей способностью в кратчайшие сроки распространяться на огромные расстояния, нарушая кислородный обмен [2, 3].

Для производства нефтяных сорбентов применяют разнообразное сырье [4]. По механизму удаления нефти различают сорбенты, для которых доминирует физическая поверхностная сорбция. Здесь сбор нефти происходит за счет адгезии на поверхность частиц сорбента. В этом случае количество поглощаемых нефтепродуктов определяется величиной удельной поверхности материала и ее свойствами (гидрофобностью и олеофильностью). Как показывают литературные данные, такой механизм сбора нефти и нефтепродуктов реализуется для олеофильных порошковых и гранулированных материалов с закрытой пористой структурой и материалов, в которых поры по размеру недоступны для молекул удаляемого вещества [5].

Экспериментальная часть

Чашку Петри заполняли водой и взвешивали, затем на водяную поверхность наносили нефтяное пятно таким образом, чтобы оно не касалось стенок чашки, вслед за этим чашку снова взвешивали. Затем на нефтяное пятно наносили навеску сорбента до полного поглощения ею нефтяного пятна и чашку снова взвешивали. Привес веса нефтепродукта к весу сорбента и дает величину поглощающей способности сорбента на воде.

Вес сухой чашки составляет 134,15 г, а с водой 178,93 г. Вес нефтяного пятна составил 0,4 г и вес чашки стал 179,33 г. После полного поглощения нефтяного пятна модифицированным углеродным сорбентом весом 0,04 г, вес чашки составил 179,37 г, при этом сорбционная способность составила 10,0 г/г.

Вес чашки с водой 173,44 г, а с нефтяным пятном 173,90 г после нанесения навеса углеродного сорбента растительного происхождения весом 0,22 г, произошло поглощение нефтяного пятна сорбентом. Сорбционная способность данного сорбента составила 5, т.е. 1 г сорбента может адсорбировать до 5 г нефти.

После повторения опыта, но при перемешивании нефти и сорбента, полного поглощения нефтяного пятна удалось добиться при 0,05 г модифицированного углеродного сорбента, то есть поглощающая способность возросла до 9–10 г/г.

Для создания нефтяной пленки в лабораторных условиях в чашку Петри наливали ~ 40 мл воды, с концентрацией соли 17–20 г/л (морская вода) на поверхность которой прикалывали несколько капель нефти. По мере образования нефтяного пятна определяли его диаметр и толщину образовавшейся пленки.

Результаты и их обсуждение

В лабораторных испытаниях использована средне вязкая нефть месторождения Каражанбас (рисунок 1).

Была исследована зависимость сорбционной способности полученных карбонизованных сорбентов на основе рисовой шелухи (КРШ) от количества сорбента, времени сорбции, толщины нефтяной пленки, а также числа циклов использования сорбента.

На рисунке 2 представлена зависимость сорбционной способности сорбентов от времени сорбции.

Как видно из представленных данных, максимальная сорбция нефти осуществляется в первые ее минуты (~3–4 минуты), после чего сорбент на основе поролона и карбонизата подсолнечной шелухи (ПКПШ – 300) в течение двух суток способен удерживать сорбированную нефть, тогда как сорбенты на основе пенополистирола и карбонизата рисовой шелухи ПКРШ-400 и модифицированный поролон (МП -300) спустя 4 часа активной сорбции начинают постепенно выпускать ее. Подобное поведение сорбентов может быть связано как с меньшим уровнем гидрофобности и олеофильности сорбентов на основе ПКРШ-400 и МП-300, так и разным строением полученных сорбентов.

Исследовалась сорбционная способность растительных материалов без участия полимеров. На рисунке 3 представлена зависимость сорбционной способности полученных сорбентов от количества взятого сорбента. С увеличением массы взятого сорбента количество сорбируемой им нефти постепенно растет. После достижения оптимального времени сорбции (4 ч), скорость активной

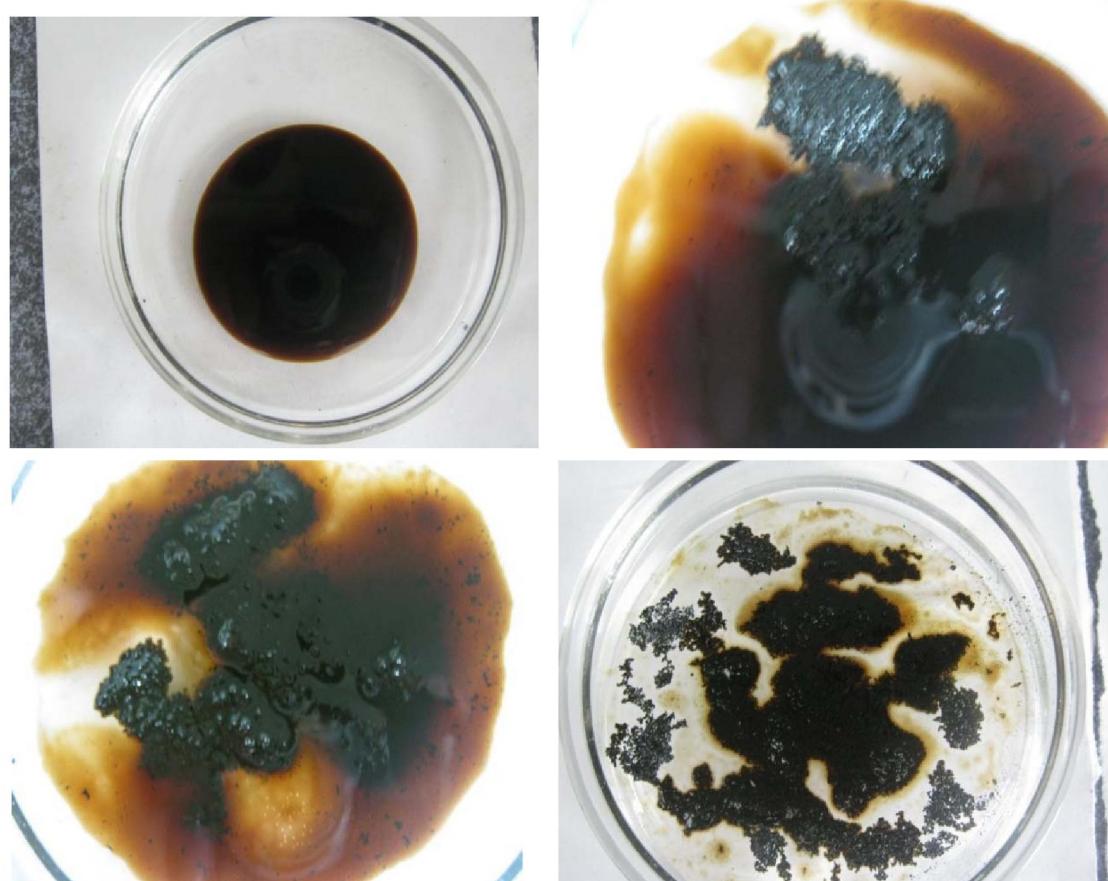


Рисунок 1 – Сорбция нефти Каражанбас

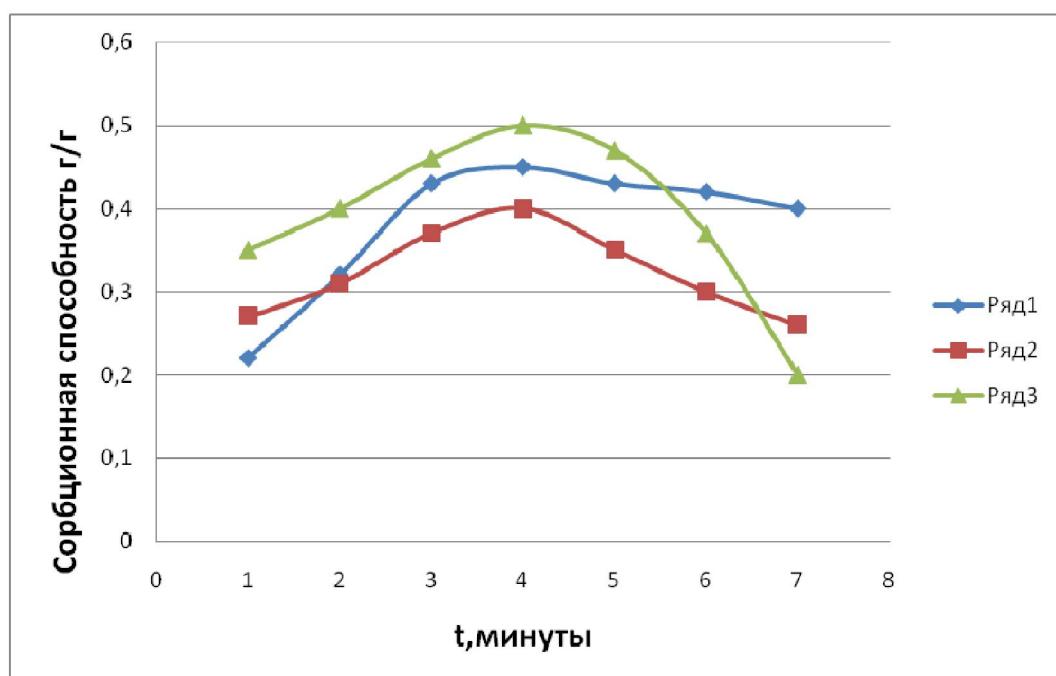


Рисунок 2 – Зависимость сорбционной способности сорбентов от времени сорбции:
1 – поролон + карбонизат подсолнечной шелухи (ПКПШ-300), 2 – пенополистирол + карбонизат рисовой шелухи (ППКРШ-400), 3 – модифицированный поролон (МП-300)

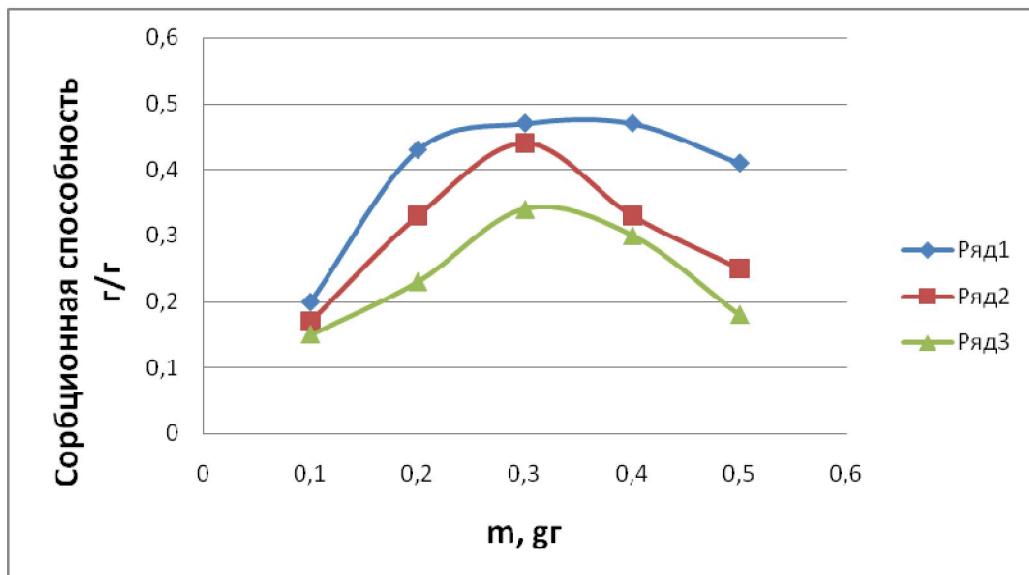


Рисунок 3 – Зависимость сорбционной способности сорбентов от массы растительных компонентов:
ряд 1 – Карбонизат подсолнечной шелухи (КПШ-300), ряд 2 – Карбонизат рисовой шелухи (КРШ-400),
ряд 3 – Карбонизат абрикосовой косточки (КАК-300)

сорбции заметно снижается, что объясняется, по-видимому, насыщением сорбентов нефтью, с одной стороны, и начинающимся процессом десорбции (в случае КРШ-400 и МП-300), с другой.

Была исследована также зависимость сорбционной способности полученных сорбентов от толщины нефтяной пленки (рисунок 4).

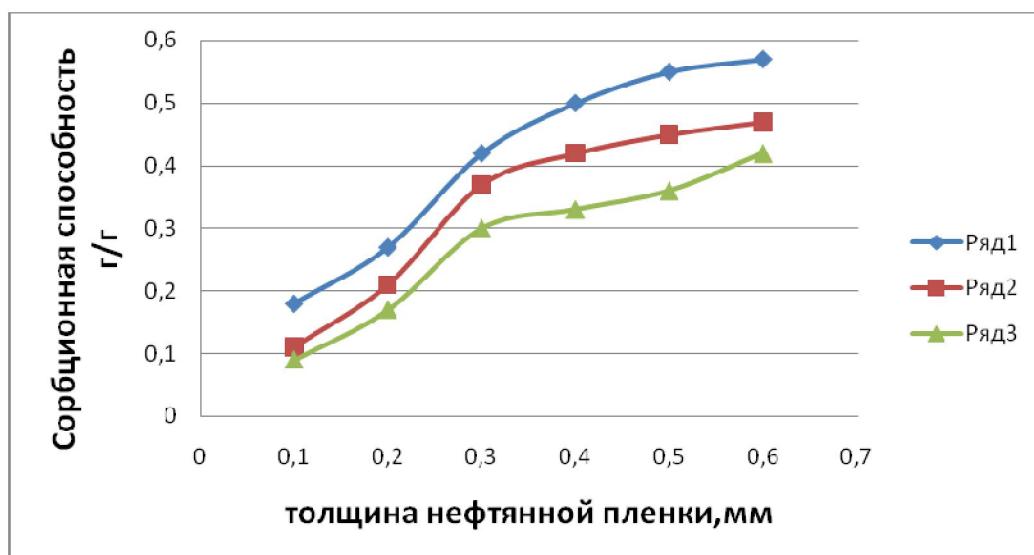


Рисунок 4 – Зависимость сорбционной способности сорбентов от толщины нефтяной пленки:
ряд 1 – поролон + карбонизат подсолнечной шелухи (ПКПШ-300), ряд 2 – пенополистирол + карбонизат рисовой шелухи
(ПКРШ-400), ряд 3 – модифицированный поролон (МП-300)

Известно, что максимальная поглотительная способность сорбентов проявляется при избыточном количестве поглощаемого нефтепродукта [6, 7].

Как видно из рисунка 4, увеличение толщины нефтяной пленки увеличивает нефтепоглощающую способность сорбентов.

Результаты исследований зависимости сорбционной способности полученных сорбентов от числа использованных циклов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимости сорбционной способности полученных сорбентов от числа использованных циклов

Цикл использования	Сорбционная способность, г/г		
	ПКПП-300	ПКРП-400	МП-300
1	0,45	0,49	0,42
2	0,44	0,40	0,40
3	0,35	0,38	0,40
4	0,33	0,35	0,32

Регенерируемость сорбентов – одна из основных эксплуатационных характеристик последних. Полученные данные позволяют сказать о хорошей регенерируемости сорбентов и возможности их неоднократного использования.

Регенерация сорбентов осуществлялась центрифугированием промывкой углеводородным растворителем с последующей воздушной сушкой.

Данные таблицы 1 показывают, что проведенные исследования говорят о потенциальной возможности применения синтезированных нами сорбентов как в качестве сорбентов для удаления тонких нефтяных пленок.

Нами также были проведены исследования КРШ -400 на максимальное нефтепоглощение, в зависимости от его вязкости и физического агрегатного состояния, т.е.сорбируемый нефтепродукт, представлял собой нефть, масло, бензин и дизельное топливо.

В тех случаях, когда толщина слоя разлива нефти меньше толщины слоя сорбента, сбор нефтепродукта с поверхности воды происходит и за пределами размещения сорбента. Из таблицы 2 видно, что сорбент в наибольшей степени поглощает масло «Mobil», чем автомобильный бензин и дизельное топливо. Вероятно, это объясняется повышенным сродством сорбента к сорбируемому маслу.

По мере увеличения толщины пленки нефтепродуктов возрастает сорбционная способность сорбента.

Таблица 2 – Влияние толщины слоя нефти и нефтепродукта на сорбционную емкость сорбента – КРШ-400, г/г

Собираемый нефтепродукт	Толщина слоя, см	Количество (г/г сорбента) на собираемый нефтепродукт		Степень отжима, %
		поглощенного	отжатого	
Нефть месторождения «Кумколь»	4,1	38-40	28	86
Масло «Mobil»	1,1	53-60	43	87
Автомобильный бензин	3	32-33	25	78
Дизельное топливо	4	24-30	19	77

Из таблицы 2 видно, что при сборе относительно маловязких продуктов (бензина и дизельного топлива) отцеживание их излишки и реальные поглощающие свойства сорбента характеризуются величиной нефтепоглощения на уровне 30–40 г/г. Этот сорбент легко подвергается регенерации простейшим отжимом поглощенного нефтепродукта. Несмотря на высокое нефтепоглощение сорбента «КРШ-400» его применение в диспергированном виде недостаточно технологично и трудоемко из-за существенных технических затруднений, возникающих при распылении сорбента на поверхности разлива нефтепродукта и последующем сборе отработанного сорбента.

Поскольку производительность сорбента в значительной мере зависит от температуры окружающей среды, например, в условиях зимнего периода, нами также были исследованы влияние температуры среды и объемной массы сорбентов на основе абрикосовой косточки КАК-400 и рисовой шелухи КРШ-400.

В таблице 3 представлена температурная зависимость сорбционной емкости сорбентов (с объемной массой 50 г/см³ КАК-400 и КРШ-400 с объемной массой 150 г/см³) по нефти и нефтепродуктам в температурном интервале 10-50 °C.

Таблица 3 – Влияние температуры среды и объемной массы сорбентов на сорбционную емкость по нефти и нефтепродуктам, г/г

Объемная масса, г/см ³	Температура среды, °C	Сорбционная емкость сорбентов г/г			
		Нефть	Мазут	Дизельное топливо	Бензин
КАК-400 с объемной массой 50 г/см ³	10	9,3	7,4	1,6	1,4
	15	12,4	11,5	2,4	2,1
	25	15,6	16,2	3,5	3,0
	30	17,4	17,3	3,5	2,4
	35	20,4	21,4	2,4	–
	40	22,5	24,2	1,0	–
<hr/>					
КРШ-400 с объемной массой 150 г/см ³	10	4,0	2,2	8,3	7,2
	15	5,3	2,5	9,2	8,1
	20	5,4	2,6	10,3	9,1
	25	6,2	3,4	11,4	12,1
	30	8,1	5,2	12,5	12,1
	35	8,8	6,3	12,4	–
	40	10,2	7,2	12,0	–

Анализируя данные таблицы 3, можно прийти к следующим закономерностям, в случае нефти и мазута увеличение температуры приводит к постоянному росту сорбционной емкости по нефти и мазуту у сорбентов КАК-400 с объемной массой 50 г/см³. При этом, установленный температурный предел для сорбентов не является пределом насыщения по нефти и мазуту. Максимальная сорбционная емкость для этих сорбентов составляет, соответственно – 22,5 и 24,2 г/г.

В случае бензина и дизельного топлива в сорбентах с КАК-400 с объемной массой 50 г/м³ с увеличением температуры максимальная сорбция по дизельному топливу достигается при температуре 30 °C и составляет 3,5 г/г. Дальнейшее увеличение температуры среды приводит, наоборот, к снижению сорбционной емкости сорбента по дизельному топливу. Это связано с тем, что в сорбентах КАК-400 достаточно большой размер ячеек, что способствует тому, что силы притяжения между молекулами сорбата бывают выше, чем между молекулами сорбата и сорбента, в результате которого часть жидкой фазы вытекает из ячеек твердого сорбента непосредственно в процессе взвешивания [8].

В этой же таблице 3 приводятся закономерности изменения сорбционной емкости сорбентов КРШ-400 с объемной массой 150г/м³ от температуры. По аналогии, в данном случае, независимо от типа сорбата наблюдается закономерное увеличение сорбционной емкости от температуры. Это связано с тем, что с увеличением температуры вязкость нефти и нефтепродуктов уменьшается и, тем самым, ускоряется процесс миграции сорбата в диффузационную область мелкоячеистой макроструктуры сорбентов.

Однако здесь наблюдается обратная картина, сорбционная емкость по дизельному топливу и бензину выше чем у нефти и мазута. В данном случае мы сталкиваемся с особенностями протекания избирательной сорбции в сорбентах, их способностью селективно осуществлять сорбцию нефти и нефтепродуктов в зависимости от размера ячеек и объемной массы.

Для проведения расчета характеристик поверхностей разлитой нефти определяем диаметр ее разлива по следующей формуле:

$$D = \sqrt{\frac{1.274 \cdot G}{\rho \cdot h}}$$

Воспользовавшись справочными данными плотности нефти $\rho_n = 0,9$, г/м³; где G_n – общее количество разлитой нефти, приблизительно 50 г; и определив толщину $h = 0,5$ мм слоя нефти на поверхности воды, мы можем определить диаметр разлившейся нефти D , см.

$$D = \sqrt{\frac{1.274 \cdot G}{\rho \cdot h}} = \sqrt{\frac{1.274 \cdot 50}{0,9 \cdot 0,5}} = 11,89 \text{ см}$$

В результате проведенных исследований выяснилось, что проведенные исследования позволяют говорить о потенциальной возможности применения синтезированных нами сорбентов как в качестве сорбентов для удаления тонких нефтяных пленок.

На основе экспериментальных данных установлено, что максимальное нефтепоглощение достигается при равных соотношениях толщины слоя диспергированного сорбента с толщиной слоя разлива нефти т.е. в случае с маслом «Mobil» при толщине слоя 1,1 см сорбируется максимальное количество нефтепродукта 53–60 г.

Установлено, что независимо от типа нефтепродукта и объемной массы сорбента с увеличением толщины слоя нефтепродукта от 1 до 7,0 мм наблюдается общая тенденция роста их сорбционной емкости. Интересно при этом отметить, что максимальная сорбция для каждого типа нефтепродукта происходит на сорбентах с определенными значениями объемной массы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Каменников Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. – М.; Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 268 с.
- [2] Рябчиков В.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДелоЛибринт, 2004. – 300 с.
- [3] Каменников Ф.А., Богомольный Е.И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта. – М.; Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2006. – 528 с.
- [4] Горожанкина Г.И., Пинчукова Л.И. Сорбенты для сбора нефти: сравнительные характеристики и особенности применения // Трубопроводный транспорт нефти. – 2000. – № 4. – С. 12-17.
- [5] Бордунов В.В., Коваль Е.О., Соболев И.А. Полимерные волокнистые сорбенты для сбора нефти // Нефтегазовые технологии. – 2000. – № 6. – С. 30-31.
- [6] Luik H., Johannes I., Palu V., Luik L., Krwusement K. Transformation of biomass internal oxygen at varied pyrolysis conditions // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2004. – Vol. 79. – P. 121-127.
- [7] Rui-Qin Sun, Lin-Bing Sun, Yuan Chun, Qin-Hua Xu. Catalytic performance of porous carbons obtained by chemical activation // Carbon. – 2008. – Vol. 46, N 13. – P. 1757-1764.
- [8] Каҳраманлы Ю.Н. Изотермы сорбции нефти и нефтепродуктов пенополивинилхлоридом // «Нефтепереработка и нефтехимия». – 2010.– № 12. – С.42-45.

REFERENCES

- [1] Kamenshikov F.A., Bogomolnyi E.I. Oil sorbents. M. Izhevsk: Institute of compute science, 2003, 268 p. (in Russ.).
- [2] Ryabchikov V.E. Modern methods of water preparing for industrial and domestic use. M.: De Leprint, 2004, 300 p. (in Russ.)
- [3] Kamenshikov F.A., Bogomolnyi E.I. Removal of oil products from the water surface and ground.M. Izhevsk: Institute of compute science, 2006, 528 p. (in Russ.).
- [4] Gorozhankina G.I., Pinchukova L.I. Sorbents for the collection of oil: Comparative characteristics and features of application. Pipeline transport of oil, 2000, N 4, 12-17 (in Russ.).
- [5] Bordunov V.V., Koval E.O., Sobolev I.A. Polymeric fibrous sorbents for oil collection. Oil and gas technologies, 2000, N 6, 30-31 (in Russ.).
- [6] Luik H., Johannes I., Palu V., Luik L., Krwusement K. Transformation of biomass internal oxygen at varied pyrolysis conditions. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2004, Vol. 79,121-127 (in Eng.).
- [7] Rui-Qin Sun, Lin-Bing Sun, Yuan Chun, Qin-Hua Xu. Catalytic performance of porous carbons obtained by chemical activation. Carbon, 2008, Vol. 46, N 13, 1757-1764 (in Eng.).
- [8] Kahramanly Y.N. Sorption isotherms of oil and oil products with penopolivinilchloride. Refining and Petrochemistry, 2010, N 12, 42-45 (in Russ.).

ОСІМДІК ТЕКТІ МҰНАЙСОРБЕНТТЕРІНІҢ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАБІЛЕТТІЛІГІ

Д. А. Байсейтов, М. И. Тулепов, Ж. Арапбаева, Ш. Е. Габдрашова,
Г. А. Есен, К. К. Құдайбергенов, З. А. Мансуров

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: мұнай сорбенті, сорбциялық қабілеттілік, мұнай қабыршағы.

Аннотация. Алынған сорбенттердің сорбциялық қабілеттілігінің сорбенттің мөлшеріне, сорбция уақытына, мұнай қабыршағы қалындығына, сондай-ақ сорбенттерді колдану циклы санына тәуелділігі зерттелді.

Жасалған жұмыстар нәтижесінде, жүргізілген зерттеулер жұқа мұнай қабыршағын жоюға колданылатын біз синтездеген сорбенттерді колданудың потенциалдық мүмкіндігі жайлы айтуға мүмкіндік береді.

Поступила 03.04.2015г.