

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение  
лицей при ТПУ г. Томска

**Получение нефтепоглощающих магнитных сорбентов совместной  
утилизацией древесных опилок и железосодержащего шлама  
водоподготовки**

**Автор:** Куприянец Любовь Олеговна,

МБОУ лицей при ТПУ г. Томска, 10 класс

**Научный руководитель:** Усова Надежда Терентьевна,

к.т.н., учитель химии МБОУ лицей при ТПУ, соруководитель Лихачева

Александра, 11 класс, МБОУ лицей при ТПУ

Томск 2022

## Содержание

Введение	3
1. Литературный обзор	4
1.1. Опасность нефтяного загрязнения	4
1.2. Классификация нефтяных сорбентов	5
1.3. Получение магнитных сорбентов	5
Актуальность , цель и задачи работы	6
2. Материалы и методы исследования	7
2.1. Получение магнитного сорбента	7
2.2. Определение степени карбонизации сорбента	7
2.3. Гидрофобизация сорбентов и определение плавучести	8
2.4. Определение магнитных свойств сорбентов	8
3. Результаты и их обсуждение	9
3.1. Определение насыпной плотности сорбентов	9
3.2. Определение емкости сорбентов по нефти	9
3.3. Определение водопоглощения сорбентов	10
Выводы	12
Список используемой литературы	13
Приложения	14

## Введение

Нефть и нефтепродукты являются одним из сильнейших загрязняющих факторов окружающей среды во всем мире. Наибольшую экологическую опасность представляют разливы нефти на водной поверхности, так как при этом в течение нескольких часов тонкая пленка нефти может покрыть десятки и сотни квадратных километров водной поверхности, перемещаясь с течением воды.

Наиболее эффективным и экологически приемлемым методом очистки водных ресурсов в настоящее время является сорбционный метод. Важнейшими характеристиками нефтяных сорбентов являются: высокая нефтеемкость, низкая влагоемкость, высокая плавучесть, невысокая стоимость и возможность многократного использования.

В настоящее время в мире применяется достаточно широкое разнообразие органических, неорганических и синтетических нефтесорбентов. Их состав и характеристики зависят от материала изготовления и предполагаемого использования при операциях по ликвидации разливов нефти на поверхности воды. Разработка технологий производства и применения нефтесорбентов является одной из самых актуальных задач в мире.

Значительной проблемой применения многих сорбентов является их сбор с водной поверхности, поэтому для удаления нефтяных загрязнений наиболее эффективными являются магнитные сорбенты, которые позволяют управлять нефтяным пятном и соответственно упрощают процесс сбора нефти. Вовлечение различных отходов в производство сорбентов позволяет минимизировать количество этих отходов и снизить себестоимость получаемых сорбентов.

Целью данного проекта стало получение нефтепоглощающих магнитных сорбентов совместной утилизацией древесных опилок и железосодержащего шлама водоподготовки.

# 1. Литературный обзор

## 1.1. Опасность нефтяного загрязнения

Внутреннее стратегическое значение нефти в современном мире, выводит на второй план ее возможное пагубное воздействие на окружающую среду. Экологический риск при добыче и транспортировке нефти огромен, так как нефтяные разливы наносят колоссальный и невосполнимый ущерб водному биоценозу. Загрязнение воды нефтью может происходить в результате аварий на буровых установках при добыче нефти в шельфовой зоне морей и океанов, а также в результате аварийных ситуаций, возникающих при транспортировке нефти. Нефтепродукты могут попадать в воду в результате сброса неочищенных нефтесодержащих сточных вод, а также вследствие несанкционированного стока ливневых вод с территорий.

Нефть и нефтепродукты представляют собой смесь углеводородов с различной растворимостью в воде.

Таблица 1. Растворимость нефтепродуктов в воде [1]

Виды нефтепродуктов	Растворимость в воде мг/дм <sup>3</sup>
Нефть	10-50
бензин	9-55
керосин	2-5
Дизельное топливо	8-22

Растворимость углеводородов увеличивается в ряду: ароматические, циклопарафиновые, парафиновые. Несмотря на низкую массовую долю растворимой в воде фракции нефти ( $5 \cdot 10^{-3}$  %) от всей ее массы, необходимо учитывать два важных факта:

- 1) в число растворяющихся компонентов нефти попадают наиболее токсичные ее компоненты;
- 2) нефть может образовывать с водой стойкие эмульсии, так что в толщу воды может перейти до 15% всей нефти.

При попадании в воду нефть покрывает тончайшей плёнкой огромные участки водной поверхности, в результате чего происходит снижение количества растворенного кислорода, а уменьшение газообмена соответственно приводит к накоплению в воде токсичных для живых организмов продуктов распада, образующихся в результате биodeградации углеводородов микроорганизмами. Известно, например, что литр нефти лишает кислорода 40 тысяч литров воды, тонна нефти загрязняет 12 кв. км водной поверхности. Содержание в воде нефтепродуктов выше 0,1 мг/л придает мясу рыб, неустранимый ни при каких технологических обработках привкус и специфический запах нефти [2].

Вредные соединения, входящие в состав нефти и нефтепродукты, могут накапливаться в морских организмах. Так, например, канцерогенные

полициклические углеводороды, накопленные гидробионтами, могут проходить через многих представителей морской пищевой цепи, не претерпевая никаких изменений.

## 1.2. Классификация нефтяных сорбентов

Существуют различные классификации нефтяных сорбентов основными, из которых являются:

- По исходному сырью: природные и синтетические;
- По характеру смачивания: гидрофильные (статический угол смачивания материала сорбента водой меньше  $90^{\circ}$ ), безразличного смачивания (угол смачивания равен  $90^{\circ}$ ) и гидрофобные (угол смачивания больше  $90^{\circ}$ );
- По плавучести: высокой плавучести (более 72 часов), ограниченной плавучести (от 3 до 72 часов) и неплавучие (до 3 часов);
- По способу утилизации: сжигаемые, биоразлагаемые, используемые в качестве добавок к асфальту и другим композициям, регенерируемые, выбрасываемые на свалку.

Существующие виды сорбентов условно делят на четыре большие группы [3]:

1) Сорбенты, производимые на основе природного органического сырья (торф, отходы подсолнечника, шелуха риса и гречки, болотный мох и т.д.). Декларируемая сорбционная ёмкость нефтесорбентов первой группы колеблется от 5 до 12 г нефти на 1г сорбента(5-12г/г). Объемный вес (плотность) – около 100кг/м<sup>3</sup>.

2) Сорбенты, производимые на основе синтетического органического сырья (полипропилен, полиуретан, поропласт и т.д.). Декларируемая сорбционная ёмкость нефтесорбентов второй группы колеблется от 5 до 34 г нефти на 1г сорбента(5-34г/г). Объемный вес (плотность) – около 100-300 кг/м<sup>3</sup>.

3) Биосорбенты. Показатели по емкости к данным сорбентам трудно применить так, как на ней отражается температура, нефтепродукт и множество других факторов.

4) Наносорбенты, производимые на основе графита. Декларируемая сорбционная ёмкость нефтесорбентов колеблется от 40 до 80 г нефти на 1г сорбента (40-80 г/г). Объемный вес (плотность) – около 100-500 кг/м<sup>3</sup>.

## 1.3. Получение магнитных сорбентов

Значительной проблемой применения многих сорбентов является их сбор с водной поверхности, поэтому для удаления нефтяных загрязнений весьма эффективными в настоящее время являются также магнитные сорбенты, которые позволяют управлять нефтяным пятном и соответственно упрощают процесс сбора нефти. Подобные сорбенты в своем составе содержат магнитный наполнитель, как правило, это оксиды железа  $Fe_3O_4$  и/или  $Fe_2O_3$ .

Одним из основных способов получения синтетического магнетита является совместное осаждение хлорида железа (II) и (III) в водной среде

при добавлении аммиака [4]. Однако использование химических реагентов приводит к увеличению себестоимости сорбента. Альтернативным способом может служить получение магнетита из железосодержащих промышленных отходов. Одним из таких отходов может служить железосодержащий шлам водоочистки (ЖСШ), образующийся в больших количествах на станциях обезжелезивания при водоподготовке. Романовский В. И. и Горелая О. Н. [5] предложили способ получения магнитного сорбента из ЖСШ методом экзотермического горения в растворах, полученных кислотным выщелачиванием азотной кислотой ЖСШ с использованием мочевины в качестве восстановителя. Недостатком метода является также использование химических реагентов.

Калаева С.З. и другие [6] для получения магнетита использовали способ термовосстановительной углеродной обработки осадка станций обезжелезивания воды. В качестве углеродсодержащего восстановителя применен отход активированного угля. Активированный уголь вводился с помощью гомогенизатора в пасту железосодержащего осадка станций обезжелезивания воды в расчете на сухое вещество как 1:2. Далее вводился карбонат натрия в количестве 30 % от полученной смеси для создания инертной среды при его разложении при температурах восстановления. Тепловая обработка полученной смеси проводилась в трехзонной вращающейся прокаточной печи: 1-я зона – нагрев до температуры 900 °С, 2-я зона – выдержка в течение часа при температуре 900 °С, 3-я зона – охлаждение до температуры 50 °С. Недостатком данного способа является высокая температура нагрева реакционной смеси и также дополнительное использование химического реагента. Полученный по данному способу магнетит был использован для синтеза магнитной жидкости.

В качестве углеродной основы для получения композитных магнитных сорбентов можно использовать отходы деревообработки. В литературе описаны способы получения магнитных композитных сорбентов из коры сосны [7], древесных опилок [8].

**Актуальность исследования** состоит в том, что магнитные сорбенты можно изготавливать из вторичного сырья, что позволяет решать сразу две проблемы: очистки воды от нефти и утилизации отходов.

**Цель работы:** получение нефтепоглощающих магнитных сорбентов совместной утилизацией древесных опилок и железосодержащего шлама водоподготовки

**Задачи:**

1. Исследовать возможность получения гидрофобных магнитных сорбентов на основе сосновых и березовых древесных опилок с использованием железосодержащего шлама водоподготовки.
2. Изучить влияние концентрации гетита на свойства полученных сорбентов.

3. Оценить основные свойства полученных сорбентов (нефтеёмкость, плавучесть, водопоглощение).

## 2. Материалы и методы исследования

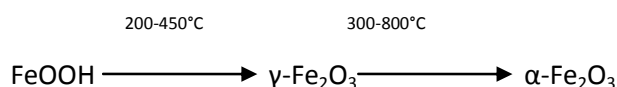
### 2.1. Получение магнитного сорбента

Древесные опилки, являются не востребуемым отходом при деревообработке, но они обладают выраженной гидрофильностью, поэтому не могут быть рекомендованы как матрица для производства промышленного сорбента нефти. Однако, данный недостаток может быть устранен путем искусственной гидрофобизации.

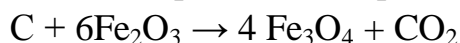
В работе были использованы березовые опилки (БО) и сосновые опилки (СО). На первом этапе была определена насыпная плотность опилок: БО – 352 кг/м<sup>3</sup>, СО – 157 кг/м<sup>3</sup>.

Для получения оксидов железа использовался железосодержащий шлам, образующийся на фильтровальных сооружениях станции водоподготовки Томского водозабора, основным компонентом которого является гетит (оксогидроксида железа FeOОН).

Опилки пропитывали 2, 3, 4 и 5% водной суспензией гетита и нагревали на плите в течение нескольких минут. Далее опилки извлекали и высушивали в течение суток (рис.1,2,3). Полученные образцы помещали в фарфоровые бюксы и прокаливали до 600°C в течение 30 мин. в муфельной печи. Скорость нагрева составляла 10 градусов в минуту. При этом происходила карбонизация образцов и активация частицами образующихся оксидов железа. При прокаливании гетита протекают следующие фазовые переходы:



Образующийся при карбонизации опилок углерод выступает в качестве восстановителя по приведенной ниже реакции с образованием магнетита:



### 2.2. Определение степени карбонизации сорбентов

Карбонизация – это обжиг исходного сырья при высоких температурах без доступа воздуха. Этот процесс обеспечивает удаление летучих веществ и выгорание наполнителя, улучшая при этом пористую структуру материала. Для определения выхода полученных магнитных сорбентов нашли отношение массы сорбента после карбонизации к его исходной массе (в %). Из полученных результатов (таблица 1) видно, что с увеличением содержания гетита в образцах выход сорбента увеличивается, что естественно связано с уменьшением органического компонента в исходной смеси, который подвергается обугливаю. Причем выход сорбента, полученного из СО значительно выше, чем из БО, что связано с меньшей плотностью

сосновых опилок. Наибольший выход сорбента (41,6%) был получен для образца из СО с 5% содержанием гетита. Наименьший (21,5%) - для образца из БО с 2% содержанием гетита.

Таблица 1.. Определение степени карбонизации магнитных сорбентов.

Вид опилок	% содержание гетита в суспензии	Масса исходная, г	Масса после карбонизации, г	Выход сорбента, %	Среднее значение в %
СО	2	5,420	1,510	27,9	36,6
	3	6,970	2,600	37,3	
	4	6,795	2,690	39,6	
	5	7,670	3,210	41,6	
БО	2	5,360	1,130	21,1	28,9
	3	5,900	1,720	29,1	
	4	6,670	2,180	32,7	
	5	7,415	2,430	32,8	

### 2.3. Гидрофобизация сорбентов и определение плавучести

Ранее проведенные исследования на базе лаборатории лица при ТПУ (работа Лихачевой А. «Получение магнитных сорбентов для сбора нефти из железосодержащего шлама водоочистки») показали, что сорбенты, полученные из древесных опилок, обладают достаточно высокой нефтеемкостью, но низкой плавучестью (10%).

Наши исследования подтвердили ранее полученные результаты. Для определения плавучести в стаканы на 100 мл одинакового диаметра наливали 75 мл воды. Затем в каждый стакан насыпали образцы полученных сорбентов, массой 0,04 г. Частицы сорбентов сразу медленно погружались на дно, что указывало на низкий уровень плавучести полученных сорбентов.

Поэтому было решено провести гидрофобизацию полученных образцов. Гидрофобизацию осуществляли раствором стеариновой кислоты в диэтиловом эфире, удельный расход которой составлял 2%. В сорбент добавляли 1 мл раствора гидрофобизатора. Смесь перемешивали и оставляли на сутки для полного испарения эфира.

Плавучесть гидрофобизированных сорбентов составила 100% в течение более 72 часов (рис.4.).

### 2.4. Определение магнитных свойств сорбентов

Все полученные сорбенты, обладали магнитными свойствами. Для количественной оценки магнитных свойств сорбентов один и тот же магнит на кальке подносили к сорбенту и максимально пытались собрать сорбент магнитом. Затем массу намагниченного сорбента определяли на весах (Рис.7). Для каждого сорбента эксперимент проводили 3 раза. За результат брали среднее значение. Результаты эксперимента (таблица 2) показали, что с

увеличением концентрации гетита в исходной смеси магнитные свойства возрастают. Так как выход сорбентов из БО был ниже, т.е. большая часть опилок обуглилась, то соответственно магнитные свойства у данных сорбентов оказались выше.

*Таблица 2. Результаты испытаний магнитных свойств сорбентов*

Вид опилок	% содержание гетита в суспензии	Средняя масса сорбента, собранная магнитом, г
СО	2	0,608
	3	0,815
	4	0,998
	5	1,003
БО	2	1,027
	3	1,212
	4	1,383
	5	1,492

Определение основных свойств полученных сорбентов проводили по стандартным методикам.

### **3. Результаты и их обсуждение**

#### **3.1. Определение насыпной плотности сорбентов**

Насыпная плотность представляет собой массу единицы объема свободно лежащего слоя адсорбента, включая объем пор в собственно адсорбенте и в промежутках между частицами адсорбента. Пористые адсорбенты могут иметь макропоры, переходные поры и микропоры. Насыпная плотность (чем она больше, тем дешевле транспортировка и хранение). Сорбенты, обладающие насыпной плотностью  $\leq 1,0$  кг/м<sup>3</sup> считаются легкими и применяются для улавливания плавающей (поверхностной) нефти. Более тяжелые сорбенты применяют для удаления и/или поглощения из воды эмульгированной и растворенной нефти [7].

Установлено, что среднее значение насыпной плотности сорбента из БО (453 кг/м<sup>3</sup>) в 3 раза выше насыпной плотности сорбента, полученного из СО (153 кг/м<sup>3</sup>).

#### **3.2. Определение емкости сорбентов по нефти**

Одной из важнейших характеристик нефтяных сорбентов является нефтеемкость или емкость поглощения по нефти, которая может быть выражена разными способами: как отношение массы поглощенной нефти к массе сорбента (г/г), как соответствующее отношение объемов (см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>) или как смешанное соотношение (г/см<sup>3</sup>). Соответственно, чем легче сорбент, тем чаще производители выражают это соотношение в г/г.

Для определения нефтеемкости каждый из полученных образцов сорбента с известной массой помещался на кальку, затем к нему при помощи пипетки по каплям приливали нефть до тех пор, пока сорбент полностью не

пропитается. Исследование проводили на электронных весах, фиксируя массу образца после насыщения. Далее нефтеемкость рассчитывалась по формуле:

$$K_m = m_{\text{нефти}} / m_{\text{сорбента}}, [\text{г/г}]$$

Эксперимент проводили в трехкратной повторяемости и брали среднее значение.

Таблица 3. Определение нефтеемкости сорбентов

Вид опилок	% содержание гетита в суспензии	Нефтеемкость гидрофобизированного сорбента, г/г
СО	2%	5,8
	3%	5,6
	4%	4,3
	5%	3,9
БО	2%	2,7
	3%	2,5
	4%	1,8
	5%	1,9

Из полученных результатов видно, что

- нефтеемкость уменьшается с увеличением концентрации гетита в исходной смеси, что связано с уменьшением в исходных образцах составляющей опилок.
- Нефтеемкость сорбента, полученного из СО выше, что можно объяснить более высоким значением выхода сорбента после карбонизации и более низкой плотностью сорбента ниже, т.е. пористость выше.

### 3.3. Определение водопоглощения сорбентов

Водопоглощение – свойство нефтяного сорбента, показывающее, насколько эффективно он впитывает воду и удерживает ее. Величину водопоглощения определяют по разности массы насыщенного водой и сухого образцов и выражают в г/г. Считается, что высокое водопоглощение снижает эффективность применения сорбентов для устранения тонких пленок нефти и нефтепродуктов.

В предварительно взвешенные стаканы наливали 50 мл воды и насыпали определенную навеску сорбента. Через сутки из стаканов сливали воду и повторно взвешивали стаканы с оставшимся в них сорбентом. Водопоглощение рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \text{ г/г,}$$

где  $m_1$  – масса сухого сорбента,  $m_2$  – масса сырого сорбента

Лучшие результаты (таблица 4) получены для сорбентов из СО. С увеличением концентрации гетита водопоглощение уменьшается.

Таблица 4. Определение водопоглощения сорбентов

Вид опилок	% содержание гетита в суспензии	Водопоглощение гидрофобизированных, г/г
СО	2%	1,13
	3%	0,91
	4%	0,55
	5%	0,49
БО	2%	3,75
	3%	3,70
	4%	2,30
	5%	0,97

Обобщенные результаты определения основных свойств полученных сорбентов представлены в таблице 5 и диаграмме 1.

Таблица 5. Результаты определения основных свойств сорбентов

Вид опилок	% содержание гетита	Выход сорбента, %	Нефтеемкость гидрофобизированного сорбента, г/г	Плаваемость (%)	Водопоглощение гидрофобизированных сорбентов, г/г	Масса сорбента, собранная магнитом, г
СО	2%	27,9	5,8	100	1,13	0,608
	3%	37,3	5,6	100	0,91	0,815
	4%	39,6	4,3	100	0,55	0,998
	5%	41,6	3,9	100	0,49	1,003
БО	2%	21,1	2,7	100	3,75	1,027
	3%	29,1	2,5	100	3,70	1,212
	4%	32,7	1,8	100	2,30	1,383
	5%	32,8	1,9	100	0,97	1,492

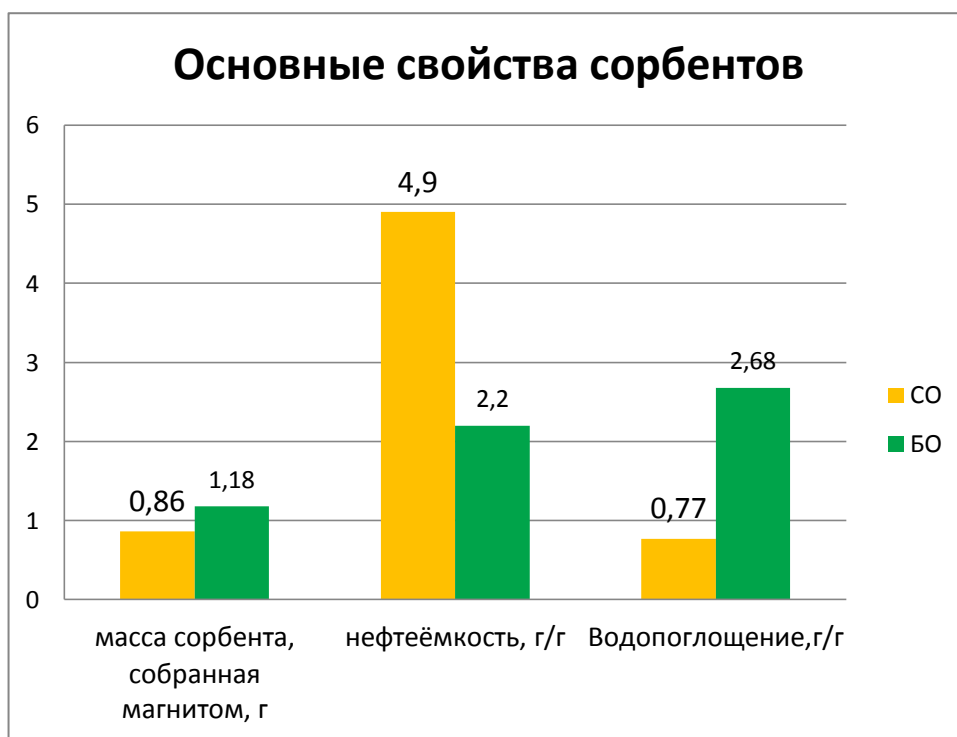


Диаграмма 1. Усредненные значения основных свойств сорбентов.

#### Выводы:

1. Функционирующие магнитные сорбенты могут быть получены при карбонизации сосновых и березовых опилок с добавлением железосодержащего шлама водоподготовки.
2. Полученные сорбенты обладают низкой плавучестью, поэтому необходимо проводить принудительную гидрофобизацию.
3. Гидрофобизированные сорбенты обладают 100% плавучестью.
4. С увеличением содержания гетита в образцах увеличивается выход сорбентов и улучшаются магнитные свойства. Водопоглощение при этом уменьшается, что, несомненно, является положительным результатом, но при этом уменьшается нефтеёмкость. Поэтому оптимальным результатом можно считать 3% содержание гетита.
5. Лучшие результаты по исследуемым характеристикам (выход сорбента после карбонизации, насыпная плотность, нефтеёмкость) получены для образцов из сосновых опилок.

### Список используемой литературы

1. М.Л. Кротова. Разработка биосорбционного комплекса очистки воды от нефтяных загрязнений. [Электронный ресурс] — режим доступа: [https://dspace.tltsu.ru/bitstream/123456789/5701/1/Кротова%20М.Л.\\_ЭРТ 6-1301.pdf](https://dspace.tltsu.ru/bitstream/123456789/5701/1/Кротова%20М.Л._ЭРТ%206-1301.pdf). Дата обращения: 24.09.2021.
2. Гридин О.М. Семь раз отмерить. Рекламные иллюзии и реальные перспективы применения нефтяных сорбентов/ О.М. Гридин, В.Ж. Аренс, А.О. Гридин // Нефтегазовая вертикаль. 2000. - № 9. - С.28-32
3. Рынок сорбентов и фильтров в России. Анализ цен и характеристик по состоянию на 2010 год. [Электронный ресурс] — режим доступа: <https://www.nanonewsnet.ru/files/info.pdf> Дата обращения: 20.09.21.
4. Е.С. Ушакова, Е.А. Сунчугашева, А.Г. Ушаков. Влияние природы магнетита на процесс получения и свойства магнитных углеродных сорбентов // Вестник КузТГУ. – 2019, № 2, С. 77-86.
5. Романовский В. И., Горелая О. Н. Сорбент для очистки нефтесодержащих сточных вод на основе отходов станций обезжелезивания. // Вестник Брестского государственного технического университета – 2020, №2, С.61-64.
6. Калаева С.З, Макаров В.М., Маркелова Н.Л. Получение магнетита восстановлением осадков станций обезжелезивания воды отходами активированного угля. // Известия ТулГУ. Науки о Земле – 2019. Вып. 1, С.64-71.
7. Веприкова В.Е., Цыганова С.И., Терещенко Е.А. Магнитные сорбенты на основе коры сосны для сбора нефти и нефтепродуктов. // Химия растительного сырья. – 2015, № 2, С.219-224.
8. А. А Пашаян, А. В. Нестеров. Создание нефтепоглощающих сорбентов совместной утилизацией древесных опилок и нефтяных шламов. // Вестник технологического университета. 2017. Т.20, № 9, С. 144-147

## ПРИЛОЖЕНИЕ



Рис.1. Обработка опилок суспензией гетита



Рис.2. Нагревание смеси опилок и водной суспензии гетита на плитке



Рис. 3. Высушивание пропитанных гетитом опилок.



Рис.4. Определение плавучести гидрофобизированных сорбентов.



Рис.5. Внешний вид сорбентов в бюксах после остывания муфельной печи.

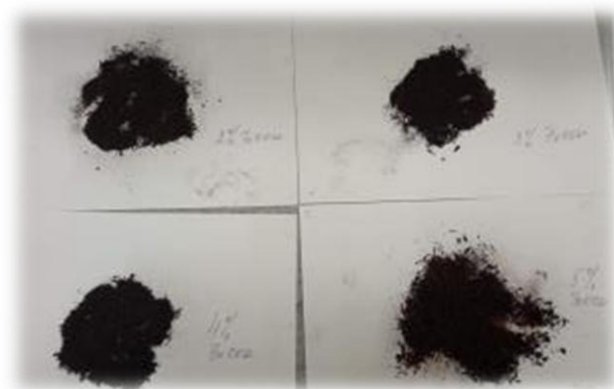


Рис.6. Внешний вид сорбентов после

перемешивания.



Рис.7. Определение магнитных свойств сорбентов.



Рис.8. Определение нефтеёмкости сорбентов.