



8. Кичигин В. И., Шерстобитова И. Н., Кузнецов В. В. Импеданс реакции выделения водорода на железном электроде в растворах серной кислоты // Электрохимия. 1976. Т. 12, № 5. С. 828–831.
9. Флорианович Г. М. Механизм активного растворения металлов группы железа // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М. : ВИНТИ, 1978. Т. 6. С. 136–176.
10. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л. : Химия. Ленингр. отд-е, 1986. 144 с.
11. Кичигин В. И., Кучукбаев Х. Г., Певнева А. В., Мельникова Е. И. Изучение действия ингибиторов кислотной коррозии методом измерения импеданса // Физико-химические основы действия ингибиторов коррозии : тез. докл. Первой Всесоюз. школы-семинара. 1–6 июня 1990 г. Ижевск, 1990. С. 38–47.

УДК 547.3

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОФОБНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. В. Кружалов, С. Б. Ромаденкина, В. А. Решетов, М. В. Щипанова

Саратовский государственный университет
E-mail: alexkruj@list.ru



Натуральный горючий сланец был подвергнут термической обработке для получения газообразного углеводородного продукта. Разработаны два способа гидрофобизации за счет обогащения углеводородной фракции горючего сланца Коцебинского месторождения природных сорбентов (бентонита, глауконита и др.). После обработки материалы проверялись на гидрофобность.

Ключевые слова: физическая химия, горючий сланец, синтетические и природные сорбенты.

Ways of Preparation of Water-repellent Sorbents from Natural Materials

A. V. Kruzhlov, S. B. Romadenkina,
V. A. Reshetov, M. V. Shchipanova

Natural slate was subjected to heat treatment for obtaining of gaseous hydrocarbon product. There are two ways to hydrophobization, due to the enrichment of the hydrocarbon fractions of oil shale Kotsebinskiy deposits of natural sorbents (bentonite, glauconite and others). After processing the materials were tested on hydrophobicity.

Key words: physical chemistry, shale oil, synthetic and natural sorbents.

В настоящее время известен целый ряд сорбентов – поглотителей растворенных нефтепродуктов. Как известно, физико-химические характеристики водных и неводных систем и климатические условия мира весьма разнообразны и соответственно требуют дифференцированного подхода к выбору оптимальных вариантов.

Получение новых типов сорбентов должно быть направлено на улучшение структурно-сорбционных и прочностных характеристик, на повышение избирательности к тем или иным веществам, на расширение ассортимента и упрощение технологии изготовления и удешевления производства промышленных адсорбентов, на

улучшение их эксплуатационных и потребительских свойств, на возможность регенерации сорбентов.

В качестве сорбентов используют активные угли, синтетические сорбенты и некоторые отходы производства (золу, шлаки, опоки, опилки и др.). Минеральные сорбенты – глины, силикагели, горючий сланец (НГС), алюмогели и гидроксиды металлов для адсорбции различных веществ из сточных вод используют сравнительно редко, так как энергия взаимодействия их с молекулами воды велика и иногда превышает энергию адсорбции [1].

Сравнительная характеристика наиболее известных сорбентов представлена в табл. 1.

Основными физико-химическими характеристиками сорбентов являются: плотность, удельная поверхность, адсорбционная емкость.

Из табл. 1 видно, что по этим параметрам природные сорбенты не уступают синтетическим, что показывает возможность применения природных в качестве адсорбентов.

Горючий сланец отличается от остальных сорбентов наличием в составе органической части, которая представлена керогеном в количестве до 35%. Но по остальным своим характеристикам не уступает ранее известным и применяемым сорбентам. Из этого следует, что данный вид сорбента, а именно натуральный горючий сланец Коцебинского месторождения, может быть использован в качестве сорбента для очистки водных и неводных сред на уровне с мировыми аналогами, а также может использоваться в качестве обогатителя ранее известных сорбентов.



Таблица 1

Сравнительная характеристика искусственно гидрофобизированного сорбента с мировыми аналогами

Характеристика сорбента	Синтетические сорбенты			Природные сорбенты		
	Гидрофобизированные	Полимерные	Алюмосиликатные	Бентонит	НГС	Зола НГС
Основа сорбента	Алюмосиликат	Полимерные гранулы	Слоистый алюмосиликат	Монтмориллонит	Минеральная и органическая часть	Оксиды металлов
Внешний вид	Гранулы	Гранулы	Гранулы	Гранулы	Гранулы	Крошка
Плотность, г/см ³	0,07–0,75	0,05 – 0,65	0,08 – 0,12	1,40	1,60–2,10	1,30
Адсорбционная емкость, г/см ³	До 70 % от веса материала	60–80 %	0,345–0,590	0,100–0,150	0,300–0,400	0,200–0,300
S _{уд.} , м ² /г	–	–	90	50	32	24
Дисперсность (размер частиц), мм	2–35	3–10	8,0–0,35	0,5–2	0,5–5	0,5–5
Токсичность	Безвреден	Безвреден	Безвреден	Безвреден	Безвреден	Безвреден
Рабочий диапазон, рН	5,5–8,0	6–7,5	–	5–7	6–7	6–7
Способ утилизации	Регенерация	Регенерация	Захоронение, сжигание	Захоронение, регенерация	Дальнейшее использование	Дальнейшее использование

При этом утилизация сланца не является целесообразной, так как имеет место быть дальнейшее применение его в качестве катализатора, а также в топливном направлении.

Способы получения гидрофобных сорбентов

Эффективные адсорбенты органических соединений следует искать среди гидрофобных материалов, адсорбция на которых обусловлена преимущественно дисперсионными силами. Поскольку энергия дисперсионного взаимодействия тем больше, чем более многоэлектронными системами являются адсорбированные молекулы, дисперсионное взаимодействие органических молекул с углеродными структурами поверхности гидрофобных адсорбентов гораздо сильнее, чем взаимодействие углеродных сорбентов с молекулами воды. Следовательно, на границе раздела адсорбент – водный раствор накапливаются преимущественно органические молекулы, являющиеся гораздо более сложными многоэлектронными системами, чем молекулы воды.

Так как явление гидрофобности, то есть несмачиваемости водой, в естественных условиях встречается сравнительно редко, поэтому искусственное создание водоотталкивающих свойств, состоящее в создании на поверхности минералов тонких слоев гидрофобизаторов либо органической, либо кремний-органической природы является весьма перспективным. Сам гидрофобизатор при этом должен обладать хорошей адгезией к материалу, равномерно распределяться

и полностью покрывать его, не вымываться при эксплуатации и не растворяться в нефтепродукте. Максимальный эффект достигается в результате подбора такого гидрофобизатора, применение которого позволяет исключить дополнительное введение в сорбент еще и активного вещества, обеспечивающего увеличение нефтеемкости полученного материала.

В качестве сырья для гидрофобизации могут использоваться как техногенные, так и природные глинистые материалы (керамзитовый гравий, вспученный перлит, вермикулит, кирпичная крошка, минеральная вата, шлаки, пемза и др.), обладающие довольно высокими адсорбционными, каталитическими и ионообменными свойствами. Материалы должны иметь достаточно высокую пористость, обладать механической прочностью, достаточной для многократных пересыпаний, иметь крупность, обеспечивающую проток воды через слой материала в фильтрах и, что особенно важно в условиях рыночной экономики, быть доступными и дешевыми в регионе производства и потребления сорбента.

В качестве сорбента применяется бентонит, имеющий гидрофильные свойства. Чтобы повысить адсорбционную способность бентонита нужно изменить гидрофильные на гидрофобные свойства. В литературе [2] известно несколько способов гидрофобизации объектов. Одним из таких свойств является внедрение горючего сланца в структуру бентонита в соотношении 10:1 соответственно. Данная масса разбавляется



водой, смешанной с глицерином в соотношении 5:1. Полученная смесь оставляется на сутки на вызревание, пропускается через фильеру, для получения гранулированного адсорбента, загружается в печь на два часа при температуре $t = 540^\circ\text{C}$. Полученный материал охлаждается до температуры окружающей среды. Состав и структура полученных образцов доказываются на основании термогравиметрического и рентгенофазового анализов.

Были разработаны два новых способа гидрофобизации.

Первый способ заключается в следующем: пиролиз бентонита со сланцем Коцебинского месторождения (параллельная загрузка).

Технологическая схема получения гидрофобных сорбентов включает три последовательных операции:

– предварительная сушка и вакуумная обработка материала, в результате которой происходит десорбция молекул физически связанной воды с поверхности частиц обрабатываемого материала;

– непосредственно сама гидрофобизация – нанесение и закрепление на поверхности материала покрытия из углеводородных соединений в процессе пиролиза;

– охлаждение обработанного материала до температуры окружающей среды.

Гидрофобизация проводится в газовой фазе гидрофобизатора. Им служат продукты и отходы переработки горючих сланцев. Гидрофобизация осуществляется за счет адсорбционных процессов, требующих минимального расхода гидрофобизатора (не выше 0,1% по массе сырья). Характер адсорбции двоякий – при температурах 450–600°C она проходит с образованием на поверхности раздела (минеральной подложки и гидрофобизатора) хемосорбционных соединений и при остывании до температуры конденсации гидрофобизатора (в общем случае до 150°C) образовавшаяся пленка дотраивается за счет процессов физической адсорбции (конденсации). В первом случае образуется устойчивая пленка со слабыми гидрофобными свойствами. Физическая конденсация дотраивает пленку и придает ей полную гидрофобность. Таким образом, процесс гидрофобизации проводится при начальной температуре сырья 450–600°C и далее при остывании до 150°C. Процесс гидрофобизации минеральной поверхности, по сути дела, состоит в замене водной пленки на водоотталкивающую, поэтому без максимального удаления воды просто невозможен. Именно в этом кроется причина неосуществимости каче-

ственной низкотемпературной обработки даже при форсированных режимах механического перемешивания и высокой степени диспергирования гидрофобизатора.

Термическая обработка проводится следующим образом: в реактор параллельно загружаются горючий сланец Коцебинского месторождения (под решетку) и гранулированный бентонит после вакуумной обработки (на решетку реактора) в соотношении 4:1 соответственно. Нагревание в герметичном реакторе ведется до температуры $t = 600^\circ\text{C}$. Обогащение бентонита происходит в процессе пиролиза: газы, получаемые в процессе пиролиза, выделяющиеся из горючего сланца, поднимаются вверх в реакторе.

Газовый продукт пиролиза направляется в водяной холодильник, где охлаждается до 50°C. После охлаждения продукт попадает в сепаратор 1, где разделяется на газовый и жидкий продукт. Жидкий продукт поступает на сепаратор 2, где смесь разделяется на смолистую воду и смолу. Смола скапливается в емкости. Газовый продукт попадает и собирается в газометре для дальнейшего анализа и применения.

В газовой фазе присутствуют органические вещества: метан – 13,45%, $i\text{-C}_4$ – 0,29%, $n\text{-C}_4$ – 1,16%, этан – 6,76%, этилен – 2,00%, пропан – 4,41%, $\text{C}_{4\text{-сн-1}}$ – 1,08% и кислые газы.

Второй способ состоит в обработке поверхности бентонита газовой смесью, полученной при термической обработке сланца.

Технологическая схема данного типа обогащения бентонита включает в себя несколько стадий.

Изначально осуществляется предварительная сушка и вакуумная обработка материала, в результате которой происходит десорбция молекул физически связанной воды с поверхности частиц обрабатываемого материала, проводится при температуре $t = 140^\circ\text{C}$, в течение 2 ч.

Предварительно проведен пиролиз НГС, в ходе которого были получены газы, которые собирались в газометре. Получаем газовую фазу гидрофобизатора.

Далее проводится гидрофобизация бентонита после вакуумной обработки. Обогащение ведется в газовой среде гидрофобизатора, который получен в результате пиролиза горючего сланца. Процесс ведется при 450–600°C, при постепенном пропускании газов через обработанный материал. Затем система остывает. Процесс замены минеральной пленки на водоотталкивающую у материала аналогичен предыдущему типу обогащения (параллельная загрузка горючего сланца и бентонита).



Полученные материалы хранились в закрытых тиглях, помещенных в эксикатор.

Проверка полученного сорбента на гидрофобность

Таким образом, при помощи нефтяного горючего сланца Коцебинского месторождения можно изменить изначальные гидрофильные свойства, в данном случае бентонита, на гидрофобные, что необходимо для адсорбции органических молекул.

В лабораторных условиях проводились эксперименты на обнаружение гидрофобных свойств у исследуемых материалов.

Эксперименты велись в емкости с водой. стакан, объемом $V=50$ мл, заполнялся проточной водой, затем в данный объем аккуратно погружались гранулы исследуемых материалов. Данные вещества проявляли различный характер по отношению к молекулам воды: тонули или оставались плавать на поверхности. Так, бентонит до модификаций показывал гидрофильные свойства – тонул в воде, с выделением большого количества пузырьков воздуха. Молекулы воды контактировали с гранулами бентонита. Но после обработки данному адсорбенту присваивались новые, противоположные свойства – гранулы на этот раз задерживались на поверхности воды и оставались плавать. В свою очередь, натуральный горючий сланец дает такой же результат – обладает плавучестью. Но и после термической обработки сланец проявляет гидрофобный характер. Данные по эксперименту сведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства исходных и модифицированных адсорбентов

Адсорбент	Гидрофобность
НГС	+
Зола НГС	+
Бентонит	–
Модифицированный бентонит	+

Примечание. «+» – гидрофобность, «–» – гидрофильность.

Итак, показано, что при помощи натурального горючего сланца можно обогащать свойства ранее известных материалов и использовать его в качестве гидрофобизатора, что необходимо при сорбционных обработках нефтепродуктов.

Установлено, что сланец, насыщенный нефтепродуктом после процесса адсорбции, не требует утилизации, так как его целесообразнее применять в качестве топлива, поскольку он обладает более высокой теплотворной способностью по сравнению с натуральным.

Список литературы

1. Чистяков А. Н., Розенталь Д. А., Русьянова Н. Д. Справочник по химии и технологии твердых горючих ископаемых. СПб. : Компания «Синтез», 1996. 363 с.
2. Юдаков А. А., Ксеник Т. В. Новые недорогие эффективные гидрофобные сорбенты для очистки сточных и льяльных вод от органических загрязнений // Водочистка. 2010. № 7. С. 36–40.