

4. Franke, N.A., Boyacioglu, H. and Hoekstra, A.Y. (2013) Grey water footprint accounting: Tier 1 supporting guidelines, Value of Water Research Report Series No. 65, UNESCO-IHE, Delft, the Netherlands.

5. Селезнева А.В., Селезнев В.А. Экотехнология определения антропогенной нагрузки от сброса сточных вод в реки. Водные ресурсы и водопользование. №5 (208) 2021. С. 17-25.

6. Селезнева А.В. Антропогенная нагрузка на реки от точечных источников загрязнения. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, т.5, №2, 2003 г. С. 268-277.

7. Селезнева А.В. От мониторинга к нормированию антропогенной нагрузки на водные объекты. – Самара: Изд-во СамНЦ РАН. 2007. – 105 с. Монография.

УДК 546.284, УДК 502.37

## **ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ**

*Писарев В.Ю.<sup>1</sup>, Злотников И.И.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Студент машиностроительного факультета ГГТУ им. П.О. Сухого, Гомель, Беларусь, vitalikpisarev2@mail.ru

<sup>2</sup> Доцент кафедры «Физика и электротехника» ГГТУ им. П.О. Сухого, Гомель, Беларусь, zlotnikov@gstu.by

### **Аннотация**

Добыча и переработка нефти связана с риском утечек нефти и нефтепродуктов, что приводит к загрязнениям почвы, водных поверхностей и сточных вод. Для удаления нефтяных загрязнений наиболее широко применяются сорбционные способы. Проведенные исследования показали, что модифицирование поверхности высокодисперсного кремнезема ионами металлов, позволяет значительно повысить его сорбционную активность по отношению к нефти и нефтепродуктам.

**Ключевые слова:** нефть, нефтепродукты, загрязнение окружающей среды, сорбенты, кремнезем.

# STUDY OF THE POSSIBILITY OF USING MODIFIED SILICAS AS SORBENTS OF OIL POLLUTION

*Pisarev V. Yu.<sup>1</sup>, Zlotnikov I. I.<sup>2</sup>*

## **Abstract**

Oil extraction and refining is associated with the risk of oil and petroleum product leaks, which leads to contamination of soil, water surfaces and wastewater. Sorption methods are most widely used to remove oil pollution. The conducted studies have shown that modifying the surface of silica with metal ions can significantly increase its sorption activity in relation to oil and petroleum products.

**Keywords:** petroleum, petroleum products, environmental pollution, sorbents, silica.

**Введение.** Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений, переработка, хранение и транспортировка нефти и нефтепродуктов связана с риском их утечек и разливов. Это может приводить к масштабным загрязнениям почвы, водных поверхностей и сточных вод. В связи с этим поиск и разработка способов ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов являются актуальной задачей. Для удаления нефтяных загрязнений наиболее широко применяются сорбционные способы. На сегодняшний день разработано и применяется много сорбирующих материалов различной природы, предназначенных для решения этой проблемы. Сорбция является наиболее эффективным методом глубокой очистки сточных вод от загрязнений нефтепродуктами. При использовании некоторых активных сорбентов можно полностью убрать пленку нефти с поверхности воды и очистить ее практически до нулевых остаточных концентраций вредных примесей. Наиболее широко применяются минеральные сорбенты, представляющие собой различные модификации искусственных и природных силикатов: силикагель, алюмосиликаты, цеолиты, вермикулит, бентонитовые глины, кремнеземы, в том числе и модифицированные органическими и неорганическими реагентами. [1-3]. Высокие адсорбционные свойства таких материалов определяются их большой удельной поверхностью, пористостью и особыми химическими свойствами поверхности.

Цель работы – улучшение сорбционных свойств высокодисперсного кремнезема (диоксида кремния) путем его поверхностного модифицирования ионами металлов и изучение возможности его применения при проведении мероприятий по ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов.

**Материалы и методы.** Для получения модифицированного кремнезема промышленный диоксид кремния (белая сажа марки БС-100) засыпали в емкость и заливали 0,05-0,1 % водным раствором соли металла выбранной из группы:  $\text{Cu}(\text{COOH})_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Кремнезем обладает очень развитой поверхностью и адсорбирует на ней ионы металла. После выдержки в течение нескольких

минут кремнезем выгружали на сито, отфильтровывали и сушили при температуре  $125 \pm 5$  °С или путем нагрева в микроволновой печи (частота излучения 2450 МГц), до полного удаления свободной воды. При СВЧ-сушке различная проводимость частиц влажного кремнезема приводит к неоднородности нагрева и образованию в частицах высыхающего кремнезема участков с большими термомеханическими напряжениями, что ведет к их растрескиванию и повышает дисперсность. Кроме того, сильное поглощение электромагнитной энергии водой, находящейся в микропорах кремнезема приводит к ее закипанию до того, как температура всего материала достигнет 100 °С, что приводит к вспучиванию и разрыхлению частиц кремнезема, что также повышает его дисперсность и увеличивает удельную поверхность. В процессе сушки завершается взаимодействие ионов металла с поверхностью кремнезема, начавшееся еще во время обработки в растворе.

Как показали проведенные исследования, после обработки на поверхности кремнезема присутствуют не только силанольные группы  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , но и «немостииковые» атомы кислорода  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  и ионы металла. Анионы кислотных остатков солей частично уходят с отфильтрованным раствором, а частично закрепляются на поверхности кремнезема. Все эти структуры играют роль активных центров, обеспечивая в дальнейшем высокие сорбционные свойства полученного продукта.

Маслоемкость кремнеземов определяли по ГОСТ 21119.8-75. При определении истинной плотности измеряли массу кремнезема и его истинный объем по объему воды, вытесненной порошком кремнезема. При определении насыпной плотности измеряли объем, занимаемый навеской модифицированного кремнезема при свободной засыпке через воронку в мерный цилиндр. Испытание на адсорбцию нефти проводили по ускоренному методу по ГОСТ 33627-2015 для адсорбента II типа. Сорбционную способность по массе  $k$  (нефтеемкость) рассчитывали по формуле:

$$k = (m - m_0) / m_0,$$

где  $m_0$  – масса адсорбента до испытания,  $m$  – масса адсорбента после обработки нефтью.

**Результаты и обсуждение.** Конкретные примеры осуществления процесса модифицирования кремнеземов приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Примеры получения модифицированного кремнезема**

Номер примера	1	2	3	4	5	6
Соль металла	$\text{Cu}(\text{COOH})_2$	$\text{AlCl}_3$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Cu}(\text{COOH})_2$	$\text{AlCl}_3$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
Режим сушки	Термический, 105 °С			СВЧ		

Свойства модифицированных кремнеземов в сравнении с промышленно выпускаемым кремнеземом марки БС-100 приведены в таблице.

**Таблица 2 – Сравнительные свойства кремнеземов**

Показатель	Номера примеров						
	1	2	3	4	5	6	БС-100
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2150	2160	2150	2150	2160	2150	2150
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	120	120	120	122	125	128	115
Маслоемкость, г/г	2,42	2,38	2,45	2,58	2,50	2,66	2,20
Нефтеемкость, г/г	2,8	2,8	3,0	2,9	2,9	3,1	2,4

Как следует из приведенных данных модифицирование кремнезема БС-100 ионами металлов повышает его нефтеемкость до 30%, при этом сушка с использованием микроволнового излучения повышает маслоемкость и нефтеемкость. Таким образом, рассмотренные технологические приемы могут улучшать сорбционную способность применяемых сорбентов на основе силикатов. Хотя силикатные сорбенты имеют более высокую стоимость, чем сорбенты на основе природных материалов, например, торфа, лигнина, но высокая степень связывания углеводородов поверхностью силикатов позволяет более успешно применять их при удалении тонких пленок нефти с поверхности воды и добиваться более глубокой очистки сточных вод.

**Заключение.** Повышения адсорбционных свойств кремнезема (диоксида кремния, силикагеля) можно добиться поверхностным модифицированием ионами поливалентных металлов. Установлены следующие закономерности:

- насыщение поверхности кремнезема ионами железа более заметно повышает его адсорбционную способность, чем применение ионов меди или алюминия;
- сушка с применением микроволнового излучения увеличивает маслоемкость кремнеземных порошков до 30 % по сравнению с обычной сушкой.
- эти технологические приемы могут значительно улучшить сорбционную способность применяемых сорбентов нефти на основе различных силикатов.

#### **Список цитированных источников**

1. Васильева, Ж.В. Оценка эффективности сорбентов для реагирования на аварийные разливы нефти в арктической акватории / Ж.В. Васильева, М.В. Васеха, В.С. Тюляев // Записки Горного института. – 2023. – Т. 264. – С. 856-864. – DOI: 10.31897/PMI.2023.14.
2. Мамонтов Г.В. Силикагель – сорбент и носитель катализаторов: совершенствование технологий и поиск альтернативных путей производства / Г.В. Мамонтов, Е.В. Евдокимова, А.С. Савельева [и др.] // Катализ в промышленности. – № 6 (22) – 2022 – DOI 10.18412/1816-0387-2022-6-6-15.
3. Пожидаев, Ю.Н. Кремнийсодержащие сорбционные материалы: синтез, свойства, применение / Ю.Н. Пожидаев // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. – 2014 – № 4 (9) – С. 7-37.