УДК 628.3 : 543 : 504.4

DOI 10.23968/1999-5571-2021-18-3-108-112

© М. А. Варданыан, канд. техн. наук, доцент
(Братский государственный университет,
Братск, Россия)
E-mail: margarit-varpanyan@yandex.ru

© М. А. Vardanyan, PhD in Sci. Tech., Associate Professor
(Bratsk State University,
Bratsk, Russia)
E-mail: margarit-varpanyan@yandex.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕОФИЛЬНОГО СОРБЕНТА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО НЕФТЕПОГЛОТИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ

PRODUCTION OF OLEOPHILIC SORBENT AND STUDYING ITS OIL ABSORPTION PROPERTIES

В последние годы в водоочистке успешно развивается направление получения эффективных сорбентов нефтепродуктов, связанное с изменением характера их поверхности соединениями различных классов. Хорошие результаты дает применение гидрофобизации, которая предполагает специальную обработку материалов погружением в растворы или расплавы гидрофобизаторов, их распылением на поверхности и т. п. В качестве гидрофобизаторов используют парафин, кремнийорганические соединения, моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля, высокомолекулярные соединения и др. Сам гидрофобизатор должен обладать хорошей адгезией к материалу и, равномерно распределяясь в процессе обработки, может образовывать связи с поверхностью, что позволит ему не вымываться и не растворяться далее при эксплуатации. Однако гидрофобизация имеет ряд недостатков, таких как сложность получения устойчивой к вымыванию модифицированной поверхности, большой расход материалов, высокая стоимость и т. п. В данной работе исследованы возможности гидрофобизации вспученного перлита четвертичными аммониевыми солями с целью снижения его водопоглощения. Установлены оптимальные параметры процесса гидрофобизации. Показано, что среди используемых аммониевых модификаторов наибольший полезный эффект наблюдается у катамина АБ-18: в статических условиях сорбционная емкость образцов вспученного перлита, модифицированных его 1 %-ным раствором, в 2–3,5 раза превышает соответствующий показатель исходного.

Ключевые слова: вспученный перлит, водопоглощение, гидрофобизация, четвертичные аммониевые соли, сорбционная емкость по нефтепродуктам.

In recent years, in the sphere of water purification, there has been successfully developed the direction of producing effective sorbents of petroleum products associated with altering the nature of their surface with compounds of various classes. An effective method is the hydrophobization process involving a special processing of materials by immersion in solutions or melts of water repellents, spraying them on the surface, etc. As water repellents, there are used silicon organic compounds, paraffin, monoalkyl ethers of polyethylene glycol, high molecular weight compounds, etc. The hydrophobizer itself must have good adhesion to the material and, being evenly distributed during the processing, it can form bonds with the surface, which will allow it not to be washed out and not to dissolve further during operation. However, hydrophobization has some disadvantages, such as the complexity of obtaining a modified surface which would be resistant to leaching, a considerable material consumption, a high cost, etc. In this work, we have investigated the possibilities of hydrophobization of expanded perlite with quaternary ammonium salts in order to reduce its water absorption. The optimal parameters of the hydrophobization process have been established. It is shown that among the used ammonium modifiers, the greatest beneficial effect is observed for catamine AB-18: under static conditions, the sorption capacity of expanded perlite samples modified with its 1 % solution is 2–3.5 times higher than the corresponding indicator of the original.

Keywords: expanded perlite, water absorption, hydrophobization, quaternary ammonium salts, sorption capacity for petroleum products..

Эксплуатационные характеристики вспученного перлита, такие как насыпная плотность, степень уплотнения, пористость, прочность гранул, водопоглощение, а также сорбционная емкость по нефтепродуктам, зависят от свойств используемого перлитового сырья и режима вспучивания и определяют его промышленное применение в качестве фильтрующей насадки [1, 2]. Известно, что перлиты делятся на две большие группы: первичные (первичногидратированные породы) и вторичные (вторичногидратированные), отличающиеся содержанием воды (соответственно 1,5–4,5 и 4,5–9,5 %) в двух формах: молекулярно связанной (кристаллизационной) и конституционно связанной (гидроксильные группы). При двухэтапной термической обработке перлитового сырья нагреванием сначала до 600 °С и далее — постепенным повышением температуры до 900–1100 °С удается достичь удаления молекулярно связанной воды и части гидроксильных групп, причем другая их часть остается во вспученном материале [3, 4] и ухудшает его сорбционные свойства, обуславливая высокое водопоглощение и низкое сродство к нефти. Значение сорбционной емкости по нефтепродуктам составляет 0,4–2,0 г/г [5, 6].

Предполагается, что изменить свойства вспученного перлита можно путем модифицирования его соединениями различных классов так, чтобы пористая структура материала осталась прежней, а природа поверхности изменилась, стала гидрофобной. В научно-технической литературе описана технология модифицирования поверхности вспученного перлита различными кремнийорганическими соединениями [7, 8], которая позволяет придать его поверхности водоотталкивающие свойства, повысить олеофильность в несколько раз и в отдельных случаях обеспечить сорбционную селективность по отношению к углеводородам. В статических условиях сорбционная емкость по нефтепродуктам модифицированных полиорганилсилоксанами образцов составляет 6,5–8,0 г/г [8], но в процессе фильтрации эффект модификации постепенно исчезает и поглощение нефтепродуктов снижается до исходного значения.

Известно [9], что вспученный перлит проявляет свойства катионообменника и поверхность его частиц в водной среде заряжена отри-

цательно [10]. Предполагается, что при взаимодействии с четвертичной аммониевой солью аммониевый катион будет сорбироваться на отрицательно заряженной поверхности вспученного перлита. Кроме того, для исследуемых катионов существенным является и вандерваальсовское взаимодействие их органических радикалов с поверхностью перлита. Полученный материал, очевидно, по природе связей между его неорганической и органической составляющими близок к поликомплексам, образующимся при взаимодействии минеральной матрицы с четвертичной аммониевой солью [11, 12].

Модифицирование вспученного перлита камином АБ-18, поликонденсатами 1,4-дибром-2,3-дихлорбутена-2 (ДБДХБ-2) с гексаметилендиамин (ГМДА), мочевиной (М) и тиомочевин (ТМ) проводилось нами в следующей последовательности:

- пропитка водно-спиртовым раствором модификатора с концентрацией C_n , % ($n = 0,1-8$), при температуре 20 °С в течение времени t_n ;
- сушка (удаление растворителя) обработанного материала сначала на воздухе, а далее в сушильном шкафу до постоянного веса при температуре 70 °С.

Для изучения характера связей между вспученным вулканическим стеклом и четвертичными солями аммония исследованы ИК-спектры исходных и модифицированных образцов вспученного перлита, снятые на спектрофотометре SPECORD в диапазоне частот 400–4000 см^{-1} прессовкой модифицированных образцов KBr [13, 14]. ИК-спектры исходного вспученного перлита характеризуются полосами поглощения при 470 (Si–O), 820 (ОН-группы), 1000–1200 (Si–O–Si) и 3400–3600 (адсорбированная вода) см^{-1} . Сорбция четвертичных аммониевых солей на поверхности вспученного перлита характеризуется полосами поглощения при 1620 (C_6H_5), 908 ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$), 1473 ($-\text{CH}_2-$), 1663 ($\text{Cl}-\text{C}=\text{C}-\text{Cl}$), 680 ($\text{C}=\text{O}$), 1180 ($\text{C}=\text{S}$) см^{-1} . Также установлено, что полученные покрытия устойчивы и не смываются водой.

Степень изменения поверхностных свойств вспученного перлита после модифицирования четвертичными аммониевыми солями оценивалась с помощью адсорбции воды и масла в статических условиях. Нефте- и водопоглощение

модифицированных и исходных (немодифицированных) образцов определяли весовым методом [15]. В качестве нефтепродукта было использовано компрессорное масло с кинематической вязкостью 14 сСт. Результаты исследований приведены на рисунке.

Анализ результатов экспериментов показывает, что на адсорбционные свойства поверхности влияет как концентрация модификатора, так и его природа. Так, увеличение концентраций растворов поликонденсатов до 0,5 % сопровождается

снижением водопоглощения в 1,7–2 раза, за счет чего во столько же раз повышается адсорбция масла. Дальнейшее увеличение концентраций вышеуказанных модификаторов приводит к снижению гидрофобного эффекта, а при 7–8 %-ной концентрации — к его потере. Из всех модифицированных образцов наибольшей адсорбцией по отношению к нефтепродукту обладают образцы вспученного перлита, модифицированные 1 %-ным раствором катамина АБ-18. Их статическая нефтеемкость составляет

Зависимость сорбционной емкости по нефтепродуктам E модифицированных вспученных перлитов фракций 2–5 мм (а) и 5–15 мм (б) от концентраций растворов модификаторов

0,95–1,40 г/г, что превышает соответствующий показатель немодифицированного в среднем в 2,37–3,5 раза. Это дает основание полагать, что пространственное строение модификатора и присутствие в нем углеводородного радикала C_6H_5 играют определяющую роль в повышении сорбционных способностей обрабатываемого материала по отношению к нефтепродуктам.

Таким образом, модификация вспученного перлита четвертичными солями аммония повышает его сорбционную емкость к нефтепродуктам. Среди используемых аммониевых модификаторов наибольший полезный эффект наблюдается у катамина АБ-18: нефтеемкость образцов, модифицированных его 1 %-ным раствором, превышает соответствующий показатель немодифицированного перлита в 2–3,5 раза.

Библиографический список

1. Сироткина Е. Е., Новоселова Л. Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005. Т. 13, № 3. С. 359–377.
2. Варданыан М. А., Вардересян Г. Ц., Антонян Э. Э. Модифицированные сорбенты для глубокой очистки сточных вод от нефтепродуктов // *Вестник гражданских инженеров*. 2007. № 2 (11). С. 77–79.
3. Перлиты: сб. ст. / отв. ред. В. В. Наседкин, В. П. Петров. М.: Наука, 1981. 292 с.
4. Крупа А. А., Наседкин В. В., Сви́дeрский В. А., Безорудько О. В. Комплексная переработка и использование перлитов. Киев: Будівельник, 1988. 117 с.
5. Сидоров А. Н. Исследование свойств поверхности пористых стекол методом ИК-спектроскопии // *Журнал физической химии*. 1956. Т. 30, № 5. С. 995–997.
6. Варданыан М. А. Удаление нефтепродуктов из модельных вод на слое вспученного перлита в насыпном фильтре // *Вестник гражданских инженеров*. 2017. № 3 (62). С. 146–154.
7. Тарасевич Ю. И., Крупа А. А., Безорудько О. В. Технология производства олеофильного адсорбента на основе вспученного перлита для очистки воды от нефти // *Химия и технология воды*. 1981. Т. 3, № 2. С. 23–25.
8. Пилипенко А. Т., Пащенко А. А., Тарасевич Ю. И., Крупа А. А., Забела К. А., Сви́дeрский В. А. Технология получения, свойства и применение в водоочистке гидрофобного вспученного перлита // *Химия и технология воды*. 1981. Т. 3, № 3. С. 25–28.
9. Варданыан М. А. Очистка нефтесодержащих сточных вод в промышленных фильтрах с плавающей

загрузкой из вспученного перлита // *Вода и экология: проблемы и решения*. 2016. № 1 (65). С. 15–25.

10. Варданыан М. А. Гидрофобизация вспученного перлита синтетическими полимерными материалами и изучение его сорбционных свойств // *Вода и экология: проблемы и решения*. 2017. № 2 (70). С. 50–59.

11. Картамыш С. В., Перфильев А. В., Юдаков А. А., Суховерхов С. В. Применение гидрофобизированных адсорбентов для очистки поверхностных сточных вод от нефтепродуктов // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2010. Т. 12, № 1–5. С. 1226–1231.

12. Николаева Л. А., Голубчиков М. А. Влияние природы гидрофобизатора на сорбционную емкость шлама осветлителей ТЭС // *Вода: химия и экология*. 2011. № 10 (40). С. 54–57.

13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.

14. Тарасевич В. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.

15. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981. 207 с.

References

1. Sirotkina E. E., Novoselova L. Yu. *Materialy dlya adsorbtsionnoy ochistki vody ot nefti i nefteproduktov* [Materials for adsorption water purification from oil and petroleum products]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya – Chemistry for Sustainable Development*, 2005, vol. 13, no. 3, pp. 359–377.
2. Vardanyan M. A., Varderesyan G. Ts., Antonyan E. E. *Modifitsirovannye sorbenty dlya glubokoy ochistki stochnykh vod ot nefteproduktov* [Modified sorbents for deep wastewater treatment from petroleum products]. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers*, 2007, no. 2 (11), pp. 77–79.
3. *Perlity. Sb. st.* [Perlites. Coll. of works]. Ed. by Nasedkin V. V., Petrov V. P. Moscow, Nauka Publ., 1981, 292 p.
4. Krupa A. A., Nasedkin V. V., Sviderskiy V. A., Bezorud'ko O. V. *Kompleksnaya pererabotka i ispol'zovanie perlitov* [Complex processing and use of perlites]. Kiev, Budivelnik Publ., 1988, 117 p.
5. Sidorov A. N. *Issledovanie svoystv poverkhnosti poristyykh stekol metodom IK-spektroskopii* [Investigation of the properties of the surface of porous glasses by IR spectroscopy]. *Zhurnal fizicheskoy khimii – Journal of Physical Chemistry*, 1956, vol. 30, no. 5, pp. 995–997.
6. Vardanyan M. A. *Udalenie nefteproduktov iz model'nykh vod na sloe vspuchennogo perlita v nasypnom fil'tre* [Removal of petroleum products from model waters on a layer of expanded perlite in a bulk filter]. *Vestnik*

grazhdanskikh inzhenerov – Bulletin of Civil Engineers, 2017, no. 3 (62), pp. 146–154.

7. Tarasevich Yu. I., Krupa A. A., Bezorud'ko O. V. *Tekhnologiya proizvodstva oleofil'nogo adsorbenta na osnove vspuchennogo perlita dlya ochistki vody ot nefi* [Production technology of oleophilic adsorbent based on expanded perlite for water purification from oil]. *Khimiya i tekhnologiya vody – Chemistry and Technology of Water*, 1981, vol. 3, no. 2, pp. 23–25.

8. Pilipenko A. T. et al. *Tekhnologiya polucheniya, svoystva i primeneniye v vodoochistke gidrofobnogo vspuchennogo perlita* [Production technology, properties and application of hydrophobic expanded perlite in water treatment]. *Khimiya i tekhnologiya vody – Chemistry and Technology of Water Treatment*, 1981, vol. 3, no. 3, pp. 25–28.

9. Vardanyan M. A. *Ochistka nefesoderzhashchikh stochnykh vod v promyshlennykh fil'trakh s plavayushchey zagruzkoj iz vspuchennogo perlita* [Purification of oil-containing wastewater in industrial filters with a floating loading from expanded perlite]. *Voda i ekologiya: problemy i resheniya – Water and Ecology: Problems and Solutions*, 2016 no. 1 (65), pp. 15–25.

10. Vardanyan M. A. *Gidrofobizatsiya vspuchennogo perlita sinteticheskimi polimernymi materialami i izuchenie ego sorbtsionnykh svoystv* [Hydrophobization of expanded perlite with synthetic polymer materials and study of its sorption properties]. *Voda i ekologiya: problemy*

i resheniya – Water and Ecology: Problems and Solutions, 2017, no. 2 (70), pp. 50–59.

11. Kartamysh S. V., Perfil'ev A. V., Yudakov A. A., Sukhoverkhov S. V. *Primeneniye gidrofobizirovannykh adsorbentov dlya ochistki poverkhnostnykh stochnykh vod ot nefteproduktov* [Application of hydrophobized adsorbents for surface wastewater treatment from petroleum products]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN – Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2010, vol. 12, no. 1–5, pp. 1226–1231.

12. Nikolaeva L. A., Golubchikov M. A. *Vliyanie prirody gidrofobizatora na sorbtsionnuyu emkost' shlama osvetlitley TES* [Influence of the nature of the hydrophobizer on the sorption capacity of the sludge of TPP clarifiers]. *Voda: khimiya i ekologiya – Water: Chemistry and Ecology*, 2011 no. 10 (40), pp. 54–57.

13. Bellami L. *Infrakrasnye spektry slozhnykh molekul* [Infrared spectra of complex molecules]. Moscow, Izd-vo inostr. lit. Publ., 1963, 590 p.

14. Tarasevich V. N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedineniy* [IR spectra of the main classes of organic compounds]. Moscow, MGU Publ., 2012, 54 p.

15. Tarasevich Yu. I. *Prirodnye sorbenty v protsessakh ochistki vody* [Natural sorbents in water purification processes]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1981, 207 p.