

УДК 541.183.5.662: 665.6

М.Ж. ЖУРИНОВ, Б.А. СЕРИКБАЕВ, С.В. ИМАНАЛИЕВА, Д.Х. КАМЫСПАЕВ.

## СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ КОКСУЙСКИМ ТАУРИТОМ

Исследованы сорбционные свойства природного минерального сырья- шунгита (таурита) Коксуйского месторождения по отношению к нефти и нефтепродуктам, выяснены оптимальные условия поглощения. Рассчитана изотерма сорбции дизельного топлива по уравнению Лэнгмюра.

Особую группу химических загрязнителей составляют нефтепродукты. Общая масса нефтепродуктов, попадающих ежегодно в моря и океаны, оценивается по данным американских ученых в 6.1 млн. т, из них 2.1 млн. т составляют потери при транспортировании нефти, 1.9 млн. т выносится реками, остальное поступает с городскими и промышленными отходами прибрежных районов и из природных источников. Степень воздействия нефтепродуктов на водную среду определяется прежде всего их составом. В высокомолекулярных фракциях нефти содержится до 5 % серы, 1% азота и кислорода, а также различные комплексообразующие металлы. В водной среде нефтепродукты образуют пленку, которая взаимодействует с естественной поверхностной пленкой, увеличивая ее толщину и образуя квазиравновесную систему. Одна тонна нефти может растекаться и покрыть поверхность воды, равную 20 км<sup>2</sup>, в течение 6-7 суток. До 25 % от общей массы (легколетучие компоненты) испаряется за несколько дней. Тяжелые фракции оседают на дно водоема, изменяя биологические особенности среды обитания [1]. Такая ситуация, возникшая с мировым потреблением нефти и нефтепродуктов, делает особо актуальным поиск новых методов обеззараживания экологической среды, в частности, водной сферы. Представляется необходимым поиск различных сорбентов на основе природных минералов. Среди них имеются материалы с весьма высокими показателями сорбционной активности с высоким потенциалом потребительских характеристик.

Для Казахстана проблема ликвидации разливов нефти особенно актуальна. В Каспийском море все чаще наблюдается массовая гибель рыбы и тюленей.

Наиболее эффективным и доступным методом быстрого сбора нефти при аварийных разливах является сорбция. Удаление нефти осуществляется методом простого расстилания (типа промокашки), нанесением формованных и дисперсных сорбентов на валик. Сейчас в мире предлагается более 200 сорбентов, которые можно классифицировать по разным признакам [2].

В последнее время широкое применение в промышленности находят природные сорбенты [3-6]. В них привлекает низкая стоимость и простая технология получения, наряду с достаточно высокими сорбционными свойствами, что делает их перспективными для очистки сточных и природных вод от нефтезагрязнений и тяжелых металлов.

На территории Казахстана имеется крупное месторождение шунгита (таурита). Шунгит относится к смешанным углерод-кремнеземным материалам, так как он состоит из аморфного углерода специфического строения - шунгитового вещества, кварца и примесей оксидов металлов. Дешевизна и доступность шунгитовых материалов делают их перспективным сырьем для нейтрализации сточных и проточных вод от нефтяных загрязнений.

Удельная поверхность шунгитов в исходном состоянии сравнительно невелика, поэтому использование в качестве сорбента связано с их модификацией, то есть улучшением их сорбционных свойств. Решение этих задач зависит от тонких знаний структуры и свойств углерода.

В работе приводятся результаты исследований по применению шунгита (таурита) Коксуйского месторождения в качестве сорбента для очистки сточных и природных вод от нефтепродуктов.

Таблица 1. Сорбция дизельного топлива карбонатным тауритом

| m(таурина), г | C <sub>исх.</sub> , мг/л<br>нефтепрод. | C <sub>равн.</sub> , мг/л<br>нефтепрод. | C <sub>погл.</sub> , мг/л<br>нефтепрод. | %     | pH <sub>исх.</sub> |
|---------------|--|---|---|-------|--------------------|
| 1             | 138,5                                  | 19,6                                    | 116,9                                   | 84,40 | 6,0                |
| 2             | 138,5                                  | 10,8                                    | 127,7                                   | 98,70 | 6,3                |
| 3             | 138,5                                  | 50,6                                    | 77,9                                    | 56,25 | 6,5                |
| 4             | 138,5                                  | 70,4                                    | 68,1                                    | 49,16 | 6,5                |

Таблица 2. Сорбция дизельного топлива силикатным (Si) и модифицированным силикатным таурилом (MSi)

| m (таурина), г | C <sub>исх.</sub> , мг/л<br>диз.топ. | C <sub>равн.</sub> , мг/л<br>диз.топ. | C <sub>погл.</sub> , мг/л<br>диз.топ. | %<br>погл Si | pH <sub>исх.</sub> | C <sub>равн.</sub> ,<br>мг/л | C <sub>погл.</sub> ,<br>мг/л | %<br>погл MSi |
|----------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|---------------|
| 1              | 138,5                                | 46,0                                  | 92,5                                  | 67,00        | 4,6                | 50,0                         | 88,5                         | 63,89         |
| 2              | 138,5                                | 11,6                                  | 126,8                                 | 91,55        | 3,5                | 20,0                         | 118,5                        | 85,56         |
| 3              | 138,5                                | 2,20                                  | 136,3                                 | 98,40        | 6,4                | 50,5                         | 88,0                         | 63,54         |
| 4              | 138,5                                | 22,2                                  | 116,3                                 | 84,00        | 3,7                | 40,9                         | 92,6                         | 70,50         |

Таблица 3. Сорбция нефти карбонатным таурилом месторождения «Кисынбай»

| m(таурина), г | C <sub>исх.</sub> , нефти<br>мг/л | C <sub>равн.</sub> , нефти<br>мг/л | C <sub>погл.</sub> , нефти<br>мг/л | %     | pH <sub>исх.</sub> |
|---------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------|--------------------|
| 1             | 104,2                             | 54,2                               | 50,0                               | 47,98 | 4,5                |
| 2             | 104,2                             | 20,0                               | 84,2                               | 80,86 | 4,8                |
| 3             | 104,2                             | 30,5                               | 73,7                               | 70,73 | 5,0                |

Коксуйский таурил состоит из двух модификаций: силикатный и карбонатный с крупностью зерен 0,1~0,3 мм. Удельные поверхности равны 7,54 и 12,24 м<sup>2</sup>/г соответственно.

Удельную поверхность и объем пор силикатного и карбонатного шунгитов изучали методом Брунауэра-Эммета-Теллора (БЭТ) по низкотемпературной адсорбции жидкого азота на американском приборе «Micrometrics Accusorb» [7].

В связи с тем, что растворимость углеводородов в воде невелика и нефтепродукты в воде обладают большой адгезией к контактирующим поверхностям, изменяется количественный и качественный состав модельных растворов по сравнению с расчетным. Поэтому основные экспериментальные исследования по определению равновесной сорбции на тауриле Коксуйского месторождения проводились в водных растворах дизельного топлива и нефти.

Для определения содержания нефтепродуктов был использован анализатор АН-2. В основу анализатора положен метод инфракрасной спектроскопии. Анализатор создан на элементной базе, стабилен в работе и обеспечивает высокую точность измерений. Прибор используется

при выполнении методик по мониторингу окружающей среды и государственному санитарному и экологическому контролю. Предварительно перед снятием пробы производят экстракцию нефтепродуктов четыреххлористым углеродом.

Нефть была взята из месторождения «Кисынбай», Жылойского района, Атырауской области. Для приготовления водного раствора нефтепродуктов, брали навеску в количестве 1 г/л. Полученный раствор перемешивали и отстаивали в течение 2-3 суток, затем брали аликвот 10 мл, доводили водой до 100 мл и после интенсивного перемешивания устанавливали pH равным 1, а затем водный раствор с нефтепродуктом экстрагировали четыреххлористым углеродом. После отделения экстракта, определяли исходное содержание нефтепродукта на анализаторе АН-2.

Сорбцию нефтепродуктов проводили следующим образом: 100 мл водного раствора нефтепродукта вносили в стакан емкостью 150 мл, где находилась нужная навеска таурила, смесь тщательно перемешивалась на магнитной мешалке в течение 30 мин., а затем отфильтровывалась через стекловату и в полученном фильтрате устанавливали pH=1, а затем экстрагировали CCl<sub>4</sub>

Таблица 4. Параметры сорбции дизельного топлива

| Сорбент            | Параметры уравнения Лэнгмюра |                 |       |                       |
|--------------------|------------------------------|-----------------|-------|-----------------------|
|                    | $A_m$ , г/г                  | $A_m$ , ммоль/г | $K_L$ | $y$ , нм <sup>2</sup> |
| Силикатный таурит  | 0,36                         | 3,86            | 2,39  | 0,31                  |
| Карбонатный таурит | 0,35                         | 3,72            | 1,94  | 0,34                  |

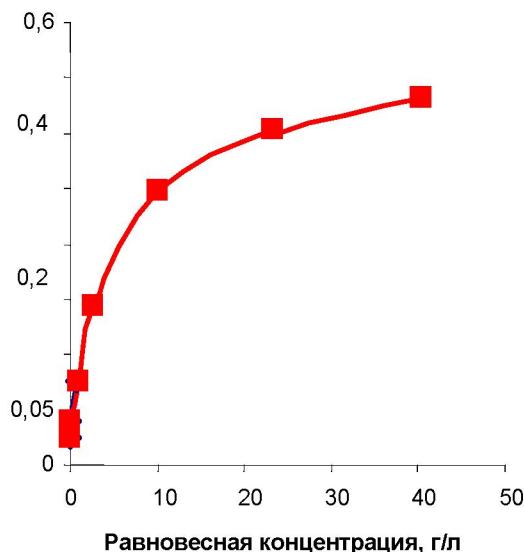


Рис. 1. Изотермы сорбции дизельного топлива на таурите Коксуйского месторождения

и определяли содержание нефтепродукта. В таблицах 1-3 - приведены данные по сорбции нефтепродуктов силикатным, модифицированным силикатным и карбонатным тауритами от количества сорбента.

Так, при количестве 1-3 г тауритов независимо от его типа достигается максимальное поглощение для дизельного топлива 84-98 %, для нефти максимальное поглощение равно 80,86 %.

Таким образом, при небольших количествах таурита возможно достичь максимального извлечения нефтепродуктов из водных растворов.

Изотермы адсорбции нефти и нефтепродуктов были обработаны в соответствии с моделями, предложенными Лэнгмюром:

$$\text{Уравнение Лэнгмюра: } A = \frac{b \cdot C_{\text{равн}}}{(1 + bC_{\text{равн}})},$$

где  $A$  – количество адсорбированного нефтепродукта;  $b = A_m * K_L$  – произведение предельного заполнения монослоя ( $A_m$ ) на кажущуюся сорбционную константу  $K_L$ ;

Спрямление полученных изотерм в координатах уравнения Лэнгмюра представлено на

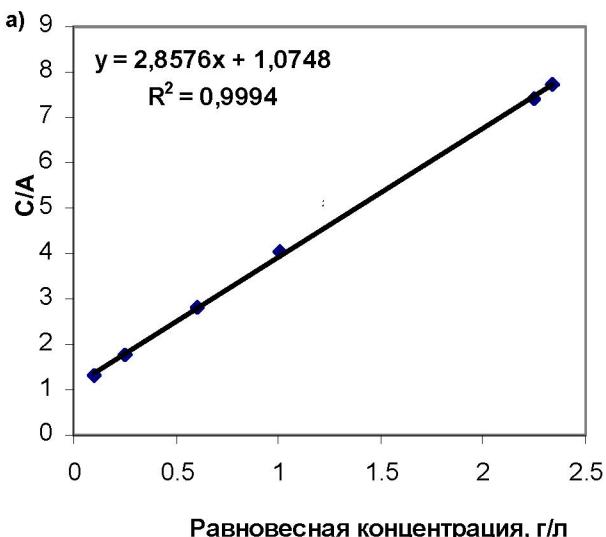


Рис. 2. Изотермы сорбции дизельного топлива и нефти месторождения Кисынбай тауритом в координатах уравнения Лэнгмюра

рис.1. Как видно, в изученном интервале концентраций нефтепродуктов, для силикатного таурита хорошо выполняется уравнение Лэнгмюра, коэффициент корреляции равен  $R^2=0,9994$ . Полученные результаты позволили рассчитать предельные заполнения нефтепродуктами поверхностей силикатного таурита, определить сорбционные константы, а также оценить размеры площадки, занимаемой молекулами нефтепродукта ( $y$ ) на поверхности адсорбента. Рассчитанные данные приведены в таблице 4.

Определенные в ходе работы значения сорбционной емкости ( $A_m$ ) и сорбционных констант оказались значительно выше у силикатного таурита.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Буланова А.В., Гречкова И.В., Муратова О.В. Исследование сорбционных свойств сорбентов, применяемых для очистки почв от нефтяных загрязнений //Вестник Самарского Гос. Ун-та. Естественнонаучная серия. 2005. Т. 37, № 3. С. 150-158..
- Слисаренко Ф.Я. Физико-химические исследования и структура природных сорбентов. Саратов. 1971, 112 с.

3. Дубинин М.М. Природные минеральные сорбенты. М.: Наука, 1988. 224 с.

4. Годымчук А.Ю., Решетова А.А. Исследование процессов извлечения тяжелых металлов на природных минералах //Вестник Отделения наук о Земле РАН . 2003. Т. 21. № 1. С.1-4.

5. Кроик А.А., Шрамко О.Н., Белоус Н.В. Очистка сточных вод с применением природных сорбентов //Химия и технология воды. 1999.Т. 21, № 3. С. 310.

6. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.:Химия, 1982.167с.

7. Андерсон Р. Экспериментальные методы исследования катализа. М., 1972. 480 с .

8. Журинов М.Ж., Серикбаев Б.А., Иманалиева С.В., Аманкулова А.Б., Сабазов Б.К.Сорбционная очистка сточных вод и природных вод от ионов тяжелых металлов Кок-

суйским шунгитом//Вестник КазНУ им.Аль-Фараби. 2007. № 5 ( 49).С.182-189.

### **Резюме**

Мұнай өнімдеріне – дизель отындарына және мұнайға қатысты силикатты карбонаттың, модификацияланған Көксу тауриятінің сорбциялық қасиеттері зерттелінді. Сорбенттің 2-3 г ең аз мөлшерінің 100 мл ерітіндісінде 80-98% мұнай өнімдері алынады.

Дизель отыны мен мұнайдың сорбциялық изотермасы Лэнгмюр теңдеуі арқылы есептелінді.

*Институт органического катализа и  
электрохимии им.Д.В.Сокольского,  
г.Алматы*

*Поступила 5 сентября 2008 г.*