

На правах рукописи

ПЕРФИЛЬЕВ Александр Владимирович

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ГИДРОФОБНЫХ
АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор технических наук
Юдаков Александр Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Шапкин Николай Павлович
(зав. кафедрой неорганической и элементоорганической химии, Дальневосточный федеральный университет)

доктор химических наук, профессор
Иванов Александр Васильевич
(зав. лабораторией химии флотационных дитиореагентов и минеральной поверхности, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН

Защита состоится «___» июня 2012 г. в 13-00 на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук по адресу: 690022, Российская Федерация, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН

Автореферат разослан «___» мая 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
К.Х.Н.

О.В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Среди физико-химических методов глубокого удаления органических загрязнений из природных и сточных вод большой интерес представляет адсорбция, которая способна обеспечить очистку до любого требуемого уровня. Адсорбенты органических соединений (в том числе нефти и нефтепродуктов) из водных сред должны обладать рядом качественных и количественных показателей: значительной адсорбционной ёмкостью, олеофильностью, гидрофобностью, химической и термической стойкостью, плавучестью (для очистки поверхности воды), возможностью регенерации. Немаловажными качествами таких адсорбентов являются также экологическая безвредность и низкая стоимость.

На сегодняшний день в мире производится и используется широкий спектр адсорбентов для очистки воды от загрязнений органической природы. Однако применяемые адсорбенты не всегда удовлетворяют всем предъявляемым к ним требованиям. Так, неорганические природные сорбенты при ликвидации разливов нефти на воде тонут вместе с нефтью, не решая проблемы очистки воды от загрязнения. Кроме того, они совершенно не удерживают лёгкие фракции нефти. К недостаткам синтетических адсорбентов можно отнести их токсичность (особенно в случае возникновения пожаров) и высокую стоимость. Синтетические адсорбенты нефти, как правило, не поддаются биоразложению и могут служить источником вторичного загрязнения природы. Широкое применение в практике сорбционной очистки находят адсорбенты на основе угля, однако активированные угли являются дорогостоящим материалом.

В виду ряда достоинств природных материалов (доступность, дешевизна, наличие достаточных сырьевых ресурсов, нетоксичность) целесообразно производство адсорбентов на их основе. При этом рационально использовать в качестве сырья для модификации материалы, запасы которых имеются в соответствующем регионе.

Одним из перспективных направлений в водоочистке является создание более эффективных адсорбентов путём модификации поверхности материалов природного происхождения с целью расширения спектра извлекаемых из воды примесей и повышения их селективности.

Список использованных сокращений:

% масс. – процент от массы; % об. – процент от объёма; $C_{\text{НП}}^{\text{исх.}}$ – исходная концентрация нефтепродуктов, мг/л; $C_{\text{НП}}^{\text{ост.}}$ – остаточная концентрация нефтепродуктов, мг/л; W – водопоглощение, % масс.; а – адсорбция, г/г; АСМ – атомно-силовая микроскопия; ГЖХ – газожидкостная хроматография; ДТ – дизельное топливо; НП – нефтепродукты; НП АВ – неионогенные поверхностно-активные вещества; ОМА – органоминеральные адсорбенты; П.п.п. – потери при прокаливании; ПДК – предельно допустимая концентрация; ПО – перманганатная окисляемость, мгО/л; РФА – рентгенофазовый анализ; СанПиН – санитарные правила и нормы; СВ – сточные воды; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ТГА – термогравиметрический анализ; ТРГ – терморасширенный графит; УВ – углеводороды; УМА – угольно-минеральные адсорбенты; ШВ – шахтные воды.

Эффективным методом модификации является гидрофобизация поверхности природных материалов. Однако различные способы гидрофобизации имеют ряд недостатков: сложность нанесения модифицирующего вещества на поверхность материала, большой расход, высокую стоимость гидрофобизатора. Перспективным методом устранения этих недостатков может быть метод обработки сырья в газовой среде гидрофобизатора.

Таким образом, актуальной представляется задача получения гидрофобных адсорбентов на основе местных природных материалов методом искусственной гидрофобизации их поверхности путём осаждения модифицирующего вещества из газообразной среды.

Целью диссертационной работы является разработка физико-химических основ технологии получения новых гидрофобных адсорбентов на основе природных алюмосиликатов методами их термической и термохимической модификации, а также изучение физико-химических и функциональных свойств полученных адсорбентов.

Основные поставленные задачи:

1. определить химический и минералогический состав, а также адсорбционные характеристики (удельную поверхность и сорбционную ёмкость) ряда дальневосточных природных алюмосиликатов;
2. исследовать особенности термической (вспучивание) и термохимической (гидрофобизация в газовой среде) модификации природных образцов и установить оптимальные режимные параметры процессов модификации;
3. определить адсорбционные характеристики модифицированных алюмосиликатов, охарактеризовать адсорбционные свойства исследованных алюмосиликатов до и после модификации;
4. исследовать процесс адсорбции органических соединений из воды модифицированными адсорбентами в статических и динамических условиях;
5. разработать принципиальную технологическую схему промышленного получения и применения исследованных органоминеральных гидрофобных адсорбентов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. впервые систематизированы экспериментальные данные о характере пористой структуры ряда дальневосточных природных алюмосиликатов: аргиллита, перлита, вулканических туфов и цеолита;
2. впервые изучен процесс модификации (гидрофобизации в газовой среде углеводородных соединений) поверхности аргиллита, перлита, вулканических туфов и цеолита месторождений Дальнего Востока России;
3. установлены оптимальные режимы термической и термохимической модификации (вспучивания и гидрофобизации в газовой среде) дальневосточных алю-

мосиликатов для получения органоминеральных адсорбентов с заданными свойствами;

4. определены адсорбционные характеристики полученных органоминеральных адсорбентов, как новых адсорбентов для очистки воды.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. проведённые физико-химические исследования легли в основу технологического процесса получения органоминеральных гидрофобных адсорбентов на базе природного сырья (алюмосиликатов) для очистки воды от органических загрязнений;

2. полученные в процессе работы результаты позволяют рекомендовать использование исследованных гидрофобных адсорбентов в качестве загрузки фильтров при очистке вод, загрязнённых органическими веществами, а также для очистки поверхности воды от плавающих нефтепродуктов;

3. получены опытно-промышленные партии гидрофобных адсорбентов, успешно применяемые на ряде дальневосточных предприятий;

4. самостоятельное практическое значение имеет возможность использования разработанной технологии на промышленных предприятиях по изготовлению вспученного перлита (например, ОАО «Стройперлит», г. Мытищи) в качестве дополнительной операции для улучшения качественных характеристик перлита.

Положения, выносимые на защиту:

1. результаты исследований процессов термической и термохимической модификации природных алюмосиликатов;

2. результаты лабораторных исследований адсорбционных свойств модифицированных алюмосиликатов в статических и динамических условиях;

3. принципиальная технологическая схема получения и применения органоминеральных гидрофобных адсорбентов.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в следующих пунктах: 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются их воспроизводимостью, применением стандартных методов измерения и точного измерительного оборудования.

Апробация работы. Результаты исследований и основные положения диссертационной работы доложены автором на региональной научно-технической конференции «Молодёжь и научно-технический прогресс» (Владивосток, 2007), Втором открытом молодёжном конкурсе инновационных проектов по Дальнево-

сточному федеральному округу (Владивосток, 2007), Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2008), Восьмом Международном форуме студентов, аспирантов и молодых ученых стран АТР (Владивосток, 2008), конференции «Проблемы комплексного освоения георесурсов» (Хабаровск, 2009), Втором Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2009), Второй Всероссийской научно-практической конференции «Научные проблемы использования и охраны природных ресурсов России» (Самара, 2010), Второй Международной конференции по химии и химической технологии (Ереван, 2010), Третьем Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2010), Пятой Балтийской конференции по силикатным материалам (Рига, 2011), Всероссийской молодёжной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, 2011), Пятом Международном экологическом форуме «Природа без границ» (Владивосток, 2011).

Связь работы с научными программами. Работа проводилась при поддержке грантов РФФИ № 11-03-98521 и Президиума ДВО РАН № 10-III-B-04-069 и № 12-III-B-04-035.

Личный вклад автора. Соискателю принадлежат анализ литературных данных по теме исследования, проведение основной части экспериментов, обсуждение результатов и разработка рекомендаций по получению и применению полученных органоминеральных адсорбентов. Часть экспериментальных исследований проведена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН (ИХ ДВО РАН), Дальневосточного геологического института ДВО РАН (ДВГИ ДВО РАН) и Дальневосточного федерального университета (ДФУ) (кафедра экологических технологий и моделирования физико-химических процессов).

Публикации. Основные положения диссертационной работы опубликованы в 16 печатных изданиях, включая 6 статей, 7 материалов конференций, 3 тезиса докладов. Из них в изданиях, включённых в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание учёной степени кандидата наук», – 5 статей.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка использованной литературы. Общий объём работы 153 страницы, включая 35 рисунков (в том числе 7 фотографий), 29 таблиц, 152 ссылки на литературу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведе-

ния об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме исследования.

В **главе 1** представлен обзор литературы, посвящённый описанию факторов, влияющих на процесс адсорбции органических соединений (в том числе нефти и НП) из воды. Приведена сравнительная характеристика адсорбентов различной природы, применяемых для извлечения органических загрязнителей из природных и сточных вод, обоснована необходимость применения гидрофобных адсорбентов. Рассмотрены методы термической модификации поверхности природных материалов, а также методы её гидрофобизации. Особое внимание уделено описанию способов нанесения модифицирующего вещества на поверхность обрабатываемого материала.

В **главе 2** приведено описание объектов исследования (аргиллита (Зыбунное месторождение, Приморский край), перлита (Начикинское месторождение, п-ов Камчатка), вулканического туфа (Барановское месторождение, Приморский край), цеолита (Чугуевское месторождение, Приморский край), методов модификации природных алюмосиликатов, а также методов исследования физико-химических и технологических характеристик природных и модифицированных материалов. Приведены сведения об инструментальных методах исследования, таких как РФА, ТГА, ИК-спектроскопия, ртутная порометрия, СЭМ, АСМ, газовая хроматография, ИК-спектрофотометрия. Величина удельной поверхности и объём микропор природных материалов измерялись на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр-М» (ЗАО «КАТАКОН», Россия) по низкотемпературной ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) адсорбции азота.

В **главе 3** представлено обсуждение результатов исследования отобранных природных алюмосиликатов. Основное внимание было уделено изучению характера пористой структуры образцов как одного из определяющих факторов, влияющих на адсорбционную активность адсорбентов.

Исследуемые образцы состоят в основном из следующих компонентов: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 (FeO). Эти компоненты являются основными, они определяют химические особенности поверхности образцов. Содержание первых двух компонентов во всех исследуемых образцах изменяется в пределах: SiO_2 – 49,85–68,20 %, Al_2O_3 – 12,1–17,7 %. Наибольшее содержание Fe_2O_3 наблюдается в образцах вулканического туфа – 9,12–9,58 %. Также в образцах вулканического туфа большее (по сравнению с другими породами) содержание CaO (4,41–5,45 %) и TiO_2 (2,31–2,78 %). Наибольшее содержание FeO (4,77 %) наблюдается в образце аргиллита. Содержание H_2O (6,48 %) значительно в образце цеолита.

Результаты измерения удельной поверхности природных образцов приведены в табл. 1. На основе полученных изотерм адсорбции азота рассчитаны удельная поверхность материалов и объём микропор.

Таблица 1

Измерение удельной поверхности образцов по азоту

Порода	Удельная поверхность, м ² /г		Объем микропор, см ³ /г
	по многоточечному методу БЭТ	по методу Грэгга-Синга	
Аргиллит	7,582	5,018	0,001
Перлит	9,390	7,037	0,001
Туф вулканический (проба 1) ¹	28,042	19,989	0,004
Туф вулканический (проба 2)	10,774	11,330	0,000
Туф вулканический (проба 3)	62,098	44,259	0,009
Цеолит	26,163	22,155	0,002

Из табл. 1 видно, что удельная поверхность всех исследуемых природных образцов невысока. Значения величины удельной поверхности, рассчитанные двумя различными методами, сравнительно близки. Объем микропор всех образцов незначителен, что может служить косвенным подтверждением преобладания мезо- и макропор в исследуемых материалах. Результаты измерения средней и истинной плотности природных образцов, а также их пористости приведены в табл. 2.

Таблица 2

Плотность и пористость природных образцов

Порода	Средняя (кажущаяся) плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³	Пористость, % об.
Аргиллит	2,73	2,94	7,14
Перлит	2,20	2,44	9,84
Туф вулканический (проба 1)	1,66	2,13	22,07
Туф вулканический (проба 2)	1,05	1,30	19,23
Туф вулканический (проба 3)	0,97	2,78	65,11
Цеолит	1,15	1,51	23,84

Как видно из табл. 2, наибольшей пористостью обладает образец вулканического туфа пробы 3, что, вероятно, обусловлено наибольшим объемом микропор. Исследование распределения пор по размерам в рассматриваемых природных

¹ Различные пробы соответствуют различным точкам отбора образцов.

образцах проведено методом ртутной порометрии². Результаты измерения не способных вспучиваться природных образцов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты ртутной порометрии природных образцов

Порода	Общая площадь пор, м ² /г	Средний диаметр пор, нм
Туф вулканический (проба 1)	21,027	28,3
Туф вулканический (проба 2)	3,568	39,2
Туф вулканический (проба 3)	31,660	15,7
Цеолит	9,004	17,3

Совместный анализ данных табл. 1–3 показал, что наиболее разветвлённую пористую структуру имеет вулканический туф пробы 3.

Характерные особенности морфологии поверхности исследуемых природных образцов представлены на рис. 1.

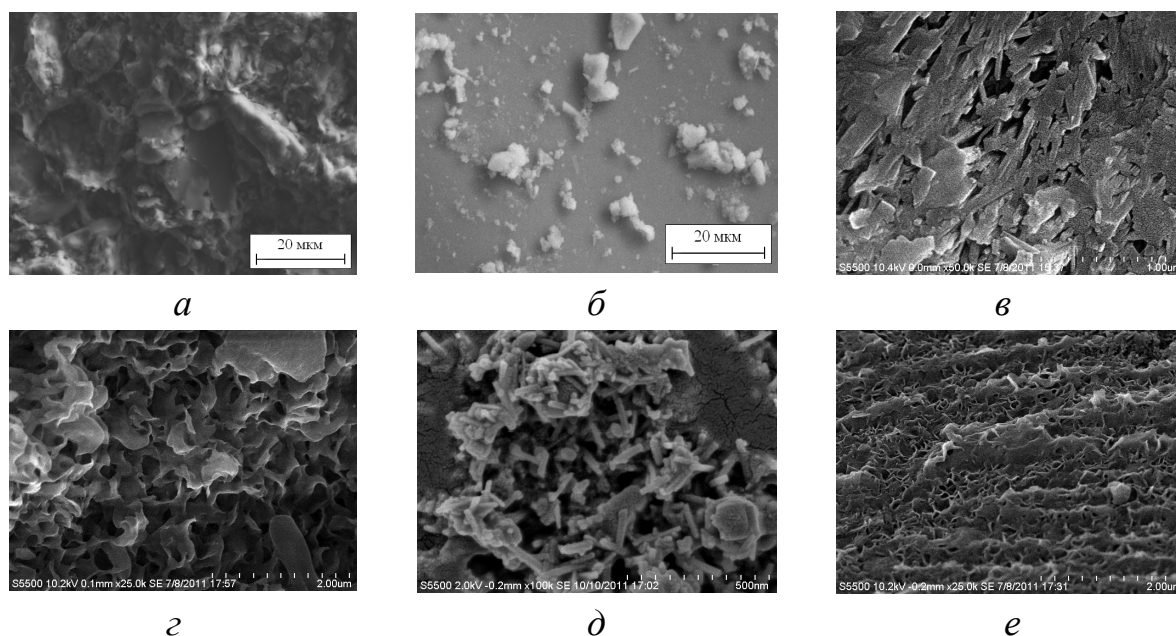


Рис. 1. СЭМ-изображения³ поверхности природных образцов (а – аргиллит; б – перлит; в – цеолит; г–е – вулканический туф (пробы 1, 2 и 3 соответственно))

Ввиду планируемой последующей геометрической модификации структуры природных образцов аргиллита и перлита возникает необходимость более тщательного исследования микроструктуры поверхности указанных образцов мето-

² Ртутные порограммы сняты к.х.н. В.Ю. Майоровым (ИХ ДВО РАН).

³ СЭМ-изображения получены к.г.-м.н. Н.Н. Бариновым (ДВГИ ДВО РАН) и к.х.н. В.Г. Курявым (ИХ ДВО РАН).

дом АСМ. На рис. 2 приведены АСМ-изображения⁴ поверхности природных ар- гиллита и перлита.

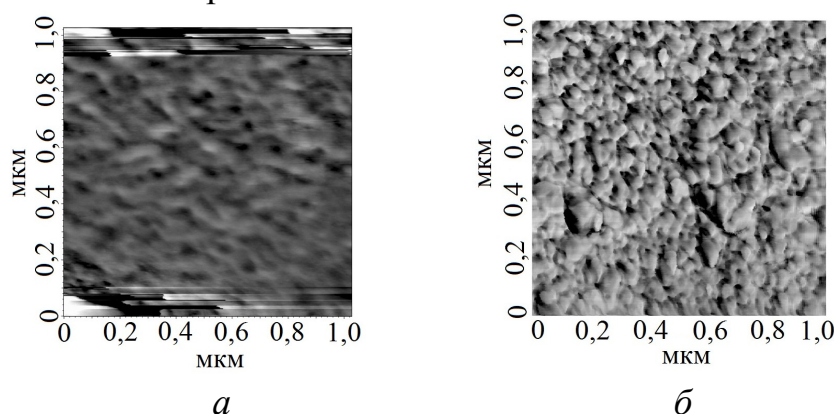


Рис. 2. АСМ- изображения поверхности ар- гиллита (а) и пер- лита (б)

На основе полученных данных установлено, что все исследованные при- родные алюмосиликаты имеют смешанно-пористую структуру; преобладающий тип пор – мезопоры; среди исследованных природных образцов, не способных вспучиваться, наибольшей удельной поверхностью и пористостью обладает вул- канический туф пробы 3, в составе которого присутствует фаза со структурой анортита; пористая структура всех образцов сильно разветвлённая, что создаёт благоприятные условия для их модификации.

В **главе 4** обсуждаются результаты экспериментов по модификации при- родных алюмосиликатов с целью улучшения их сорбционных характеристик по отношению к органическим соединениям. Основным этапом модификации явля- лась термохимическая обработка образцов в газовой среде углеводородных со- единений (гидрофобизация) для придания поверхности материалов гидрофобных (олеофильных) свойств. Известно, однако, что природную пористость ряда образ- цов (аргиллита, перлита) можно увеличить путём их высокотемпературного крат- ковременного обжига (вспучивания).

Вспучивание

Результаты экспериментов по вспучиванию аргиллита приведены на рис. 3. Обжиг образцов проводился при температуре 1145 °С в течение 10 мин.

⁴ АСМ-изображения получены к.х.н. В.Г. Курявым (ИХ ДВО РАН).

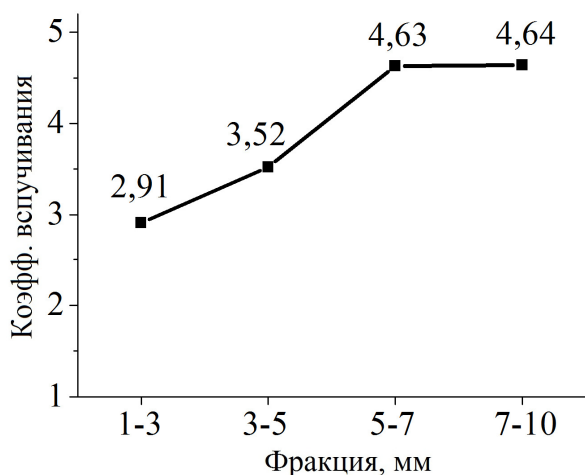


Рис. 3. Зависимость коэффициента вспучивания (К) аргиллита от фракции сырья

$$K = \frac{\rho_{\text{нас.прир.}}}{\rho_{\text{нас.вспуч.}}},$$

где $\rho_{\text{нас. прир.}}$ – насыпная плотность природного материала;

$\rho_{\text{нас. вспуч.}}$ – насыпная плотность вспученного материала)

Как видно на графике (рис. 3), коэффициент вспучивания аргиллита возрастает по мере увеличения фракции исходного сырья и достигает максимума 4,64 при фракции сырья 7–10 мм.

Результаты экспериментов по вспучиванию перлита приведены на рис. 4. Установлена зависимость коэффициента вспучивания (К) от температуры обжига.

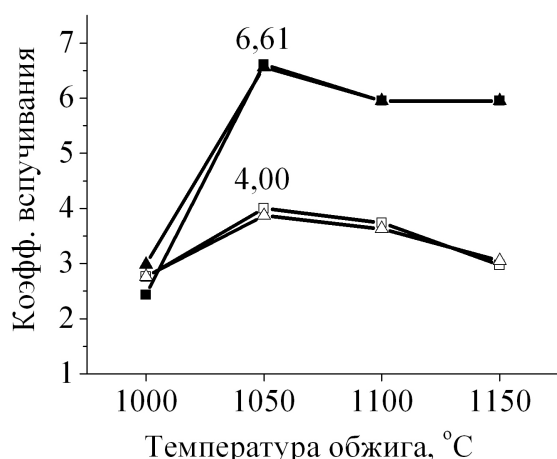


Рис. 4. Зависимость коэффициента вспучивания перлита от температуры обжига

Фракция 1-3 мм:

—□— длительность термоудара 30 с

—△— длительность термоудара 60 с

Фракция 3-5 мм:

—■— длительность термоудара 30 с

—▲— длительность термоудара 60 с

Наибольшие значения К (6,61) были достигнуты при обжиге перлита при температуре 1050 °C в течение 30 с и фракции исходного сырья 3–5 мм. Дальнейшее повышение температуры термоудара способствует, вероятно, слишком быстрому удалению паров воды из породы, что сопровождается уменьшением К. Показано также, что с увеличением фракции исходного сырья К также увеличивается.

В результате вспучивания происходит также уменьшение насыпной плотности материала: для аргиллита – с 1,2 до 0,3 г/см³; для перлита – с 1,16 до 0,18 г/см³.

Результаты измерения средней и истинной плотности вспученных образцов⁵, а также их пористости приведены в табл. 4.

⁵ Далее для краткости введены следующие обозначения:

для вспученного аргиллита: «АрВ»-«температура обжига (°C)»-«длительность обжига (мин)»;

для вспученного перлита: «ПВ»-«температура обжига (°C)»-«длительность обжига (с)».

Плотность и пористость вспученных образцов

Образец	Средняя (кажущаяся) плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³	Пористость, % об.
АрВ-1145-10	0,74	1,45	48,97
ПВ-1000-30	0,05	1,83	97,27
ПВ-1000-60	0,07	2,05	96,59
ПВ-1050-30	0,13	1,23	89,43
ПВ-1050-60	0,19	1,52	87,50
ПВ-1100-30	0,21	0,61	65,57
ПВ-1100-60	0,20	0,57	64,91
ПВ-1150-30	0,20	0,56	64,29
ПВ-1150-60	0,29	0,44	34,09

Как видно из табл. 2 и 4, пористость вспученных образцов значительно больше пористости природных. Так, пористость вспученного аргиллита возрастает почти в 7 раз, пористость вспученного перлита – в 3,5–10 раз по сравнению с природным. Среди образцов вспученного перлита наибольшей пористостью характеризуется образец ПВ-1000-30, вспученный при температуре 1000 °С и длительности термоудара 30 с.

На рис. 5 приведены АСМ-изображения поверхности вспученных образцов, характеризующиеся наиболее высоким коэффициентом вспучивания.

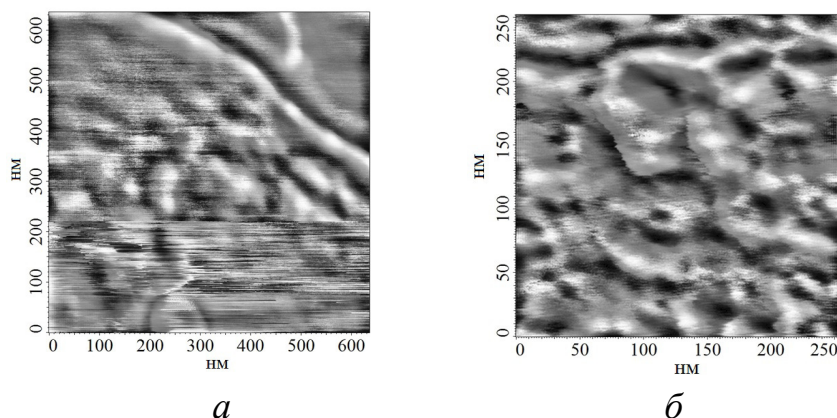


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности образцов АрВ-1145-10 (а) и ПВ-1050-30 (б)

Установлено, что в результате вспучивания изменяется микроструктура поверхности образцов аргиллита и перлита, поверхность становится более развитой. Исследование микроструктуры поверхности методом АСМ позволяет сделать вывод о преобладающей мезопористой структуре получаемых материалов. Поры вспученных образцов образуют систему извилистых каналов диаметром от 5 до 15 нм и от 20 до 40 нм.

Гидрофобизация

Предварительным этапом гидрофобизации в газообразной среде является высокотемпературный прогрев сырья (термоподготовка) для дегидратации его

поверхности. Для оптимизации энергозатрат при термоподготовке было проведено исследование влияния длительности процесса сушки сырья на степень его дегидратации (потери массы при удалении физически адсорбированной влаги). Термоподготовка проводилась при температуре 450 °С (рис. 6).

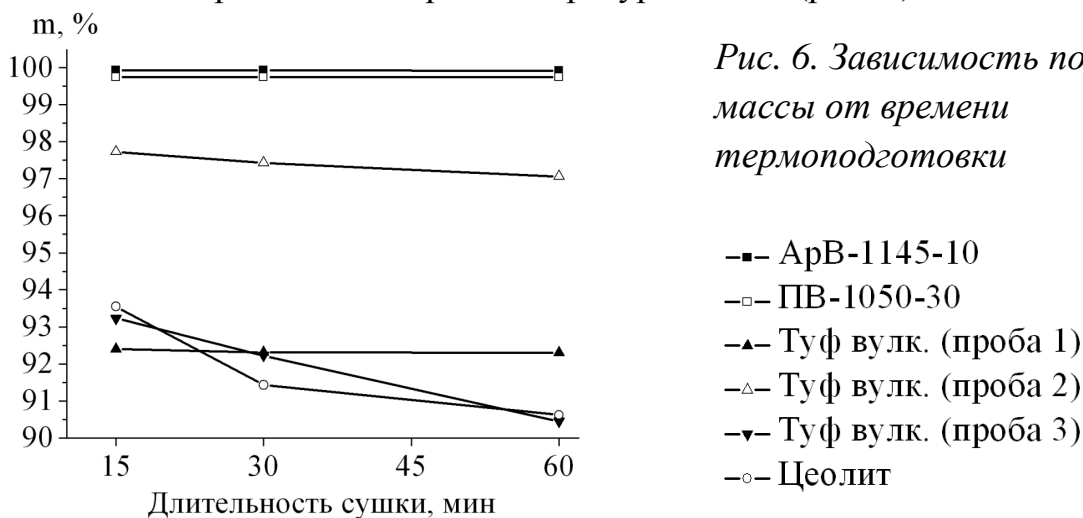


Рис. 6. Зависимость потерь массы от времени термоподготовки

Как видно из рис. 6, потери массы вспученных образцов, как и следовало ожидать, незначительны в связи с тем, что основная часть воды удаляется из породы при вспучивании. Следовательно, перед гидрофобизацией достаточно сушки вспученных образцов в течение 15 мин. Аналогичный режим термоподготовки подходит и для образца вулканического туфа пробы 1. Для остальных образцов наблюдается дальнейшее уменьшение массы при увеличении длительности сушки. Следовательно, термоподготовку образцов вулканического туфа проб 2 и 3 и цеолита необходимо проводить в течение не менее чем 60 мин.

На рис. 7 приведены результаты обработки образцов парами гидрофобизатора (мазута марки М-100) в опытно-промышленной установке Института химии ДВО РАН (рис. 8). Фракция сырья 3–5 мм. Обработка проводилась при различной дозе гидрофобизатора (от 0,5 до 2,0 % масс.).

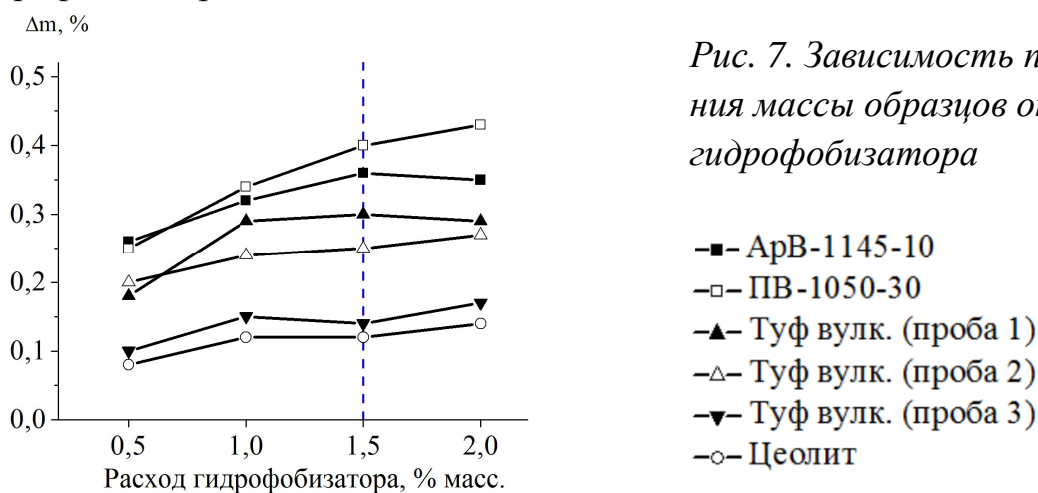


Рис. 7. Зависимость приращения массы образцов от расхода гидрофобизатора

Показано, что значительное увеличение массы образцов происходит при максимальной дозе гидрофобизатора 1,5 % масс. Дальнейшее увеличение массы

не такое значительное или вообще отсутствует, следовательно, оптимальную дозу реагента для гидрофобизации образцов можно установить в количестве 1,5 % масс.

Гидрофобность внешней поверхности и сколов гранул обработанных образцов оценивалась по значению краевого угла, которое для большинства образцов составило от 89 до 102°.

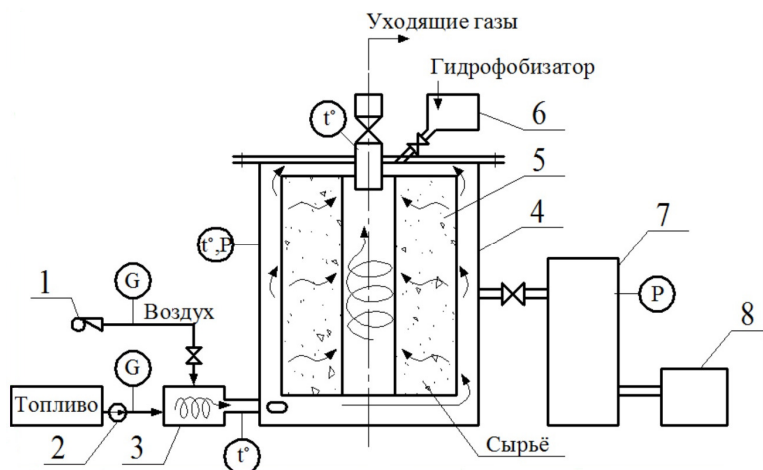


Рис. 8. Схема установки для гидрофобизации материалов (1 – магистраль подачи воздуха, 2 – магистраль подачи топлива; остальные условные обозначения см. в тексте)

Установка (рис. 8) состоит из рабочей камеры, кассеты и сервомеханизмов. **Рабочая камера 4** представляет собой цилиндрический корпус, имеющий сплошное дно и съёмную крышку, нижний патрубок **ввода теплоносителя 3** (ввод тангенциальный для создания вихревого движения в рабочей камере), верхний выводной патрубок. Боковые стенки корпуса имеют теплоизоляцию.

Крышка рабочей камеры снимается и устанавливается тельфером, который также используется для установки и извлечения кассеты. Крышка рабочей камеры имеет кольцеобразный выступ, входящий в кольцеобразный паз корпуса камеры, наполненный прокладочным материалом, обеспечивающим герметичность рабочей камеры.

Нижний патрубок 3 (ввод теплоносителя) имеет с наружной стороны рабочей камеры герметизирующую заслонку, при открытом положении которой в патрубок вводится сопло горелки.

Кассета 5 представляет собой шестигранную призму, имеющую сетчатые боковые стенки, перфорированное дно, центральный перфорированный вертикальный канал с выводным горизонтальным патрубком, имеющим ступенчатый уступ для соединения с выводным патрубком рабочей камеры. Вывод отработанного теплоносителя происходит через магистраль, расположенную внутри кассеты, т. е. в любом случае – через слой обрабатываемого материала, что существенно уменьшает теплопотери на стадии сушки материала.

Удаление водяных паров и отработанного теплоносителя осуществляется через верхнюю (выводную) магистраль дымососом производительностью 3000 м³/мин. Верхний (выводной) патрубок с внутренней стороны рабочей камеры

имеет ступенчатый уступ для соединения с горизонтальной магистралью теплообменника кассеты. Внешняя часть выводной магистрали имеет заслонку, необходимую при вакуумировании рабочей камеры после просушки материала, стакан для термопары, манометр, патрубок соединения с ресивером, перекрываемый вентилем.

Сушка сырьевого материала ведётся горелкой типа «Монарх», сопло которой при этом вводится в нижний патрубок рабочей камеры. После сушки сопло горелки отводится на расстояние, а патрубок перекрывается накладной заглушкой.

Рабочая камера вакуумируется **вакуум-насосом 8**, работающим параллельно с горелкой и создающим при этом разрежение в **ресивере 7** при перекрытой магистрали, соединяющей нижний патрубок рабочей камеры и ресивер. По достижении необходимого разрежения в ресивере (20–50 кПа) перекрывается магистраль, соединяющая вакуум-насос и ресивер. Разрежение в рабочей камере создается открытием вентиля магистрали «ресивер–рабочая камера».

Гидрофобизация минеральных частиц происходит в газовой среде гидрофобизатора, подаваемого в разогретую и вакуумированную рабочую камеру из **питателя 6**, что позволяет формировать гидрофобную плёнку за счёт процессов химической и физической адсорбции из газовой среды углеводородных соединений.

О фиксации модифицирующего вещества на поверхности гидрофобизированных образцов можно судить по ИК-спектрам отражения (рис. 9). Так, полосы отражения в области $2975\text{--}2860\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связи С–Н в различных углеводородах, образующих модифицирующую газообразную среду. Полосы в области $1470\text{--}1430\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям связи С–Н.

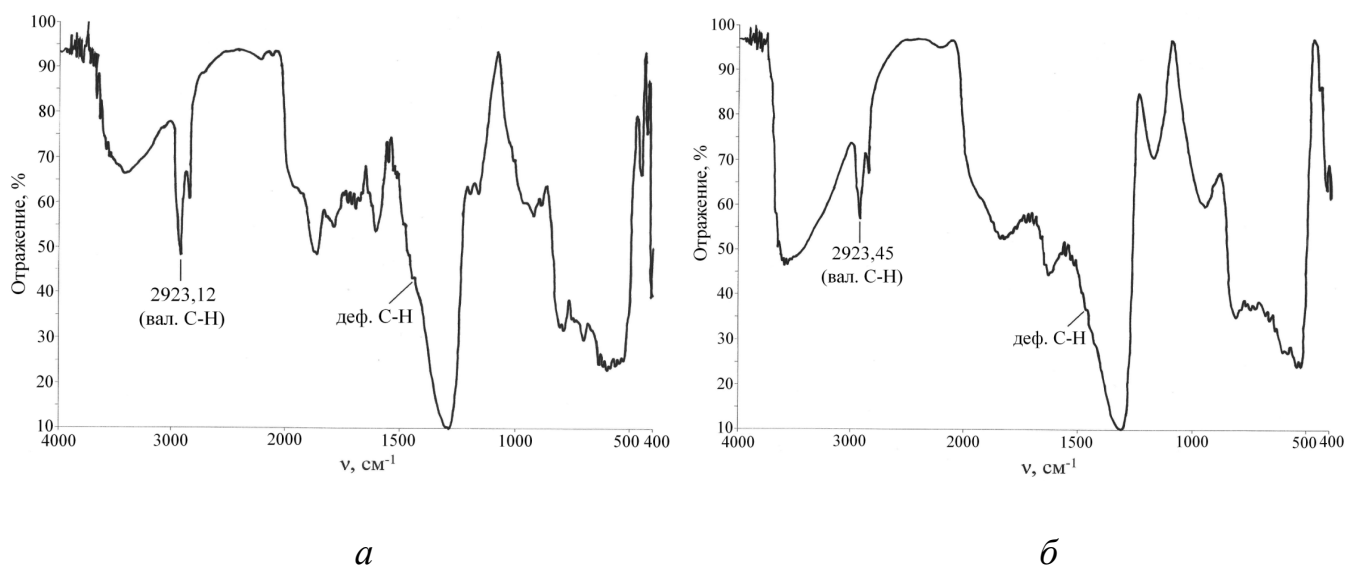


Рис. 9. ИК-спектры гидрофобизированных образцов
(а – АрВ-1145-10-Гф, б – ПВ-1050-30-Гф)

При анализе ИК-спектров образцов вулканического туфа и цеолита после модификации (обработки в газовой среде гидрофобизатора) полосы отражения в областях, характерных для проявления частот колебаний группы С–Н, выделены не были, что свидетельствует о незначительном количестве или отсутствии молекул гидрофобизатора на поверхности гранул этих образцов после обработки. Полученные данные согласуются с результатами определения смачиваемости поверхности исследуемых образцов после обработки парами гидрофобизатора (краевой угол для образца вулканического туфа пробы 3 равен 0, цеолита – 26–45°). Предположительно, отрицательный результат гидрофобизации связан с особенностями фазового состава образцов вулканического туфа и цеолита.

В **главе 5** приведены сравнительные результаты исследования адсорбционных характеристик природных и модифицированных алюмосиликатов, а также исследования адсорбционной активности полученных ОМА в различных условиях эксплуатации.

В табл. 5–7 приведены значения адсорбционной ёмкости природных, вспученных и гидрофобизированных образцов по различным НП.

Таблица 5

Адсорбционная ёмкость природных образцов

Образец	Адсорбционная ёмкость, г/г				
	по мазуту М-100	по ДТ	по маслу М8В	по маслу И-40А	среднее значение
Аргиллит	0,03	0,02	0,03	0,01	0,02
Перлит	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Туф вулканический (проба 1)	0,24	0,30	0,23	0,28	0,26
Туф вулканический (проба 2)	0,21	0,36	0,29	0,27	0,28
Туф вулканический (проба 3)	0,90	0,87	0,59	0,60	0,74
Цеолит	0,15	0,13	0,12	0,18	0,15

Таблица 6

Адсорбционная ёмкость вспученных образцов

Образец	Адсорбционная ёмкость, г/г				
	по мазуту М-100	по ДТ	по маслу М8В	по маслу И-40А	среднее значение
АрВ-1145-10	0,31	0,24	0,21	0,22	0,25
ПВ-1050-30	1,80	1,71	0,60	0,38	1,12

Адсорбционная ёмкость гидрофобизированных образцов

Образец	Адсорбционная ёмкость, г/г				
	по мазуту М-100	по ДТ	по маслу М8В	по маслу И-40А	среднее значение
АрВ-1145-10-Гф	0,56	0,49	0,40	0,51	0,49
ПВ-1050-30-Гф	2,33	1,94	2,20	1,25	1,93
Туф вулканический (проба 1), гидрофоб.	0,52	0,33	0,39	0,36	0,40
Туф вулканический (проба 2), гидрофоб.	0,29	0,40	0,31	0,31	0,33
Цеолит гидрофоб.	0,20	0,14	0,13	0,19	0,17

Установлено, что адсорбционная ёмкость природных аргиллита и перлита незначительна (не более 0,03 г/г). Наибольшей адсорбционной ёмкостью из природных образцов обладает туф вулканический пробы 3, что обусловлено его значительной пористостью (табл. 2) и удельной поверхностью (табл. 1). Значения адсорбционной ёмкости природных образцов, измеренные по различным НП, сравнительно близки.

При вспучивании образцов природных аргиллита и перлита их адсорбционная ёмкость значительно возрастает: в 12,5 раз (для аргиллита) и в 112 раз (для перлита).

В результате гидрофобизации поверхности вспученных образцов происходит дальнейшее увеличение средней адсорбционной ёмкости: для аргиллита – почти в 2 раза, для перлита – на 72 %. Адсорбционная ёмкость невспучивающихся образцов вулканического туфа и цеолита также возрастает в результате гидрофобизации, но не так значительно. При этом наибольшие значения адсорбционной ёмкости большинства образцов были получены по мазуту М-100.

В табл. 8–10 приведены значения водопоглощения природных, вспученных и гидрофобизированных образцов.

Таблица 8

Водопоглощение природных образцов

Образец	Водопоглощение, % масс.
Аргиллит	3,08
Перлит	1,56
Туф вулканический (проба 1)	31,48
Туф вулканический (проба 2)	41,05

Таблица 9

Водопоглощение вспученных образцов

Образец	Водопоглощение, % масс.
АрВ-1145-10	51,52
ПВ-1050-30	75,00

Окончание таблицы 8

Туф вулканический (проба 3)	85,72
Цеолит	10,99

Таблица 10

Водопоглощение гидрофобизированных образцов

Образец	Водопоглощение, % масс.
АрВ-1145-10-Гф	11,11
ПВ-1050-30-Гф	12,50
Туф вулканический (проба 1), гидрофоб.	20,00
Туф вулканический (проба 2), гидрофоб.	10,71
Цеолит гидрофоб.	7,17

Природные аргиллит и перлит характеризуются низким водопоглощением. Наиболее высоким водопоглощением обладает образец туфа вулканического пробы 3, что, как и в случае с адсорбционной ёмкостью, можно объяснить наличием более развитой пористой структуры.

При вспучивании образцов природных аргиллита и перлита их водопоглощение также значительно возрастает: почти в 17 раз (для аргиллита) и почти в 50 раз (для перлита).

Гидрофобизация поверхности вспученных образцов, как и следовало ожидать, снижает их водопоглощение. Так, водопоглощение вспученного гидрофобизированного аргиллита снижается примерно в 5 раз, вспученного гидрофобизированного перлита – в 6 раз.

Водопоглощение невспучивающихся образцов в результате гидрофобизации также снижается: вулканического туфа пробы 1 – на 36 %, вулканического туфа пробы 2 – примерно в 4 раза, цеолита – на 35 %.

В виду того, что для вспученных гидрофобизированных образцов аргиллита и перлита (АрВ-1145-10-Гф и ПВ-1050-30-Гф) были получены наибольшие значения адсорбционной емкости, целесообразно провести дальнейшие исследования адсорбционных свойств этих образцов в статических и динамических условиях.

На рис. 10 показано графическое отображение процесса адсорбции мазута М-100 с поверхности воды вспученными гидрофобизированными аргиллитом и перлитом. Адсорбция протекала при 25 °С и рН среды 6,72. Исходная концентрация НП составляла 500 мг/л.

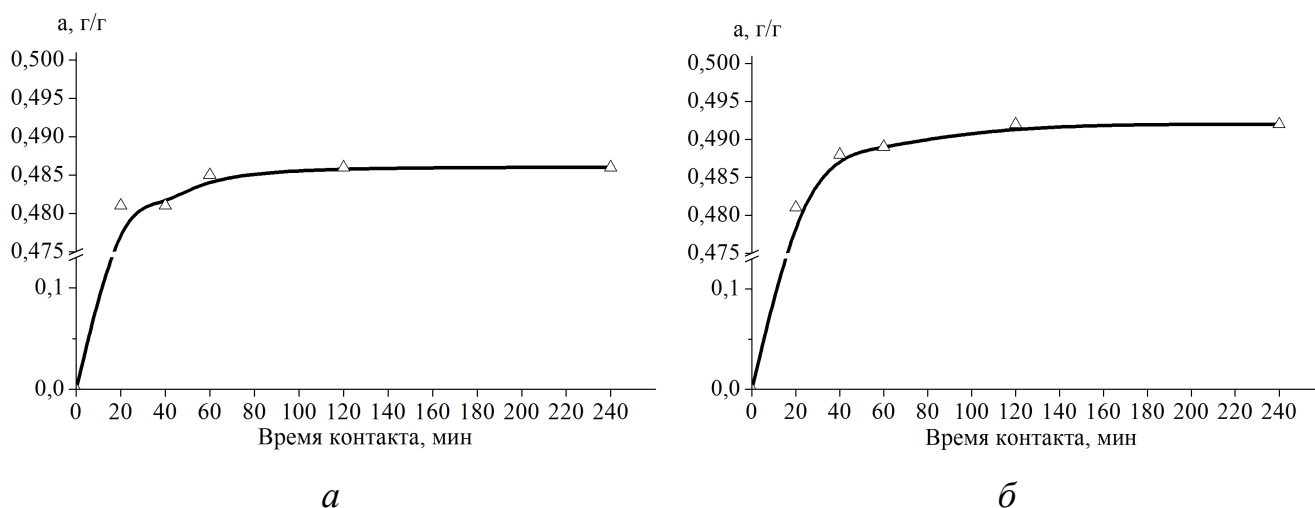


Рис. 10. Кинетика адсорбции на образцах ApB-1145-10-Гф (а) и ПВ-1050-30-Гф (б)

Как видно из рис. 10, а, при адсорбции на образце ApB-1145-10-Гф адсорбционное насыщение достигается в течение 80 мин. При снижении концентрации мазута с 500,00 до 14,17 мг/л степень очистки составляет 97,17 %. При адсорбции на образце ПВ-1050-30-Гф (рис. 10, б) адсорбционное насыщение достигается в течение 240 мин. При снижении концентрации мазута с 500,00 до 7,98 мг/л степень очистки составляет 98,40 %.

На рис. 11 приведена зависимость адсорбции мазута М-100 из воды образцами ApB-1145-10-Гф и ПВ-1050-30-Гф в зависимости от его исходной концентрации в воде.

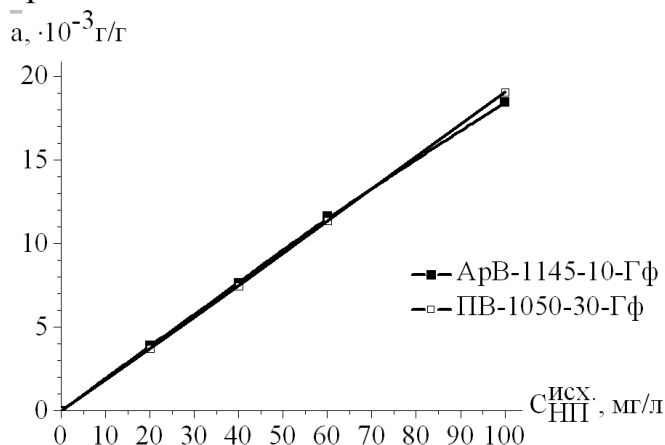


Рис. 11. Зависимость адсорбции на образцах ApB-1145-10-Гф и ПВ-1050-30-Гф от исходной концентрации нефтепродуктов в воде

В табл. 11 и 12 приведены результаты анализа методом ГЖХ проб очищенной воды после адсорбции вспученными гидрофобизированными алюмосиликатами.

Таблица 11

Результаты ГЖХ⁶ (органический загрязнитель – мазут М-100)

АрВ-1145-10-Гф			ПВ-1050-30-Гф		
Углеводород	С _{исх.} , мг/л	С _{ост.} , мг/л	Углеводород	С _{исх.} , мг/л	С _{ост.} , мг/л
C ₂₀	38,086	1,015	C ₂₀	38,086	0,829
C ₂₂	29,081	0,618	C ₂₂	29,081	0,463
C ₂₄	27,614	0,587	C ₂₄	27,614	0,430
C ₂₆	15,941	0,378	C ₂₆	15,941	0,255
C ₂₈	13,607	0,234	C ₂₈	13,607	0,191
C ₃₀	7,671	0,188	C ₃₀	7,671	0,166
C ₃₂	4,669	0,099	C ₃₂	4,669	0,063
C ₃₄	4,402	0,103	C ₃₄	4,402	0,076
C ₃₆	3,202	0,051	C ₃₆	3,202	0,052
Сумма	144,272	3,272	Сумма	144,272	2,526

Таблица 12

Результаты ГЖХ (органический загрязнитель – ДТ)

АрВ-1145-10-Гф			ПВ-1050-30-Гф		
Углеводород	С _{исх.} , мг/л	С _{ост.} , мг/л	Углеводород	С _{исх.} , мг/л	С _{ост.} , мг/л
C ₁₀	310,405	0,805	C ₁₀	310,405	0,756
C ₂₀	10,891	0,206	C ₂₀	10,891	0,111
C ₂₂	6,673	0,087	C ₂₂	6,673	-
C ₂₄	5,216	0,055	C ₂₄	5,216	0,053
C ₂₆	-	-	C ₂₆	-	-
C ₂₈	2,454	0,020	C ₂₈	2,454	0,069
C ₃₀	1,611	-	C ₃₀	1,611	0,021
C ₃₂	-	-	C ₃₂	-	-
Сумма	337,173	1,173	Сумма	337,173	1,010

Как видно из табл. 11 и 12, полученные ОМА эффективны при адсорбции УВ с числом атомов в молекуле от 10 до 36. При этом некоторые УВ извлекаются полностью: C₃₀ при адсорбции на образце АрВ-1145-10-Гф и C₂₂ при адсорбции на образце ПВ-1050-30-Гф.

Вспученные гидрофобизированные аргиллит и перлит характеризуются низкой насыпной плотностью, высокоразвитой поверхностью, достаточно высокой адсорбционной ёмкостью и, следовательно, удовлетворяют требованиям, предъявляемым к фильтрующим загрузкам. Исследование сорбционных свойств вспученных гидрофобизированных аргиллита и перлита в динамическом режиме

⁶ Хроматограммы сняты и обработаны к.х.н. С.В. Суховерховым (ИХ ДВО РАН).

проводилось на реальном объекте – шахтных водах ликвидированной шахты «Нагорная» (г. Партизанск Приморского края).

Из рис. 12 видно, что адсорбционная очистка с использованием адсорбента АрВ-1145-10-Гф приводит к снижению цветности в 1,3 раза и ПО в 1,5 раза. Общее содержание органических веществ по разнице сухого остатка и минерализации снижается на 8 %. Содержание железа общего остаётся в пределах нормы.

Размер частиц ПВ-1050-30-Гф при очистке ШВ влияет практически на все показатели (рис. 12).

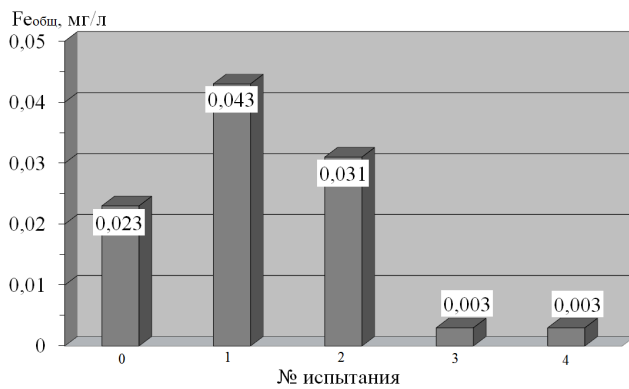
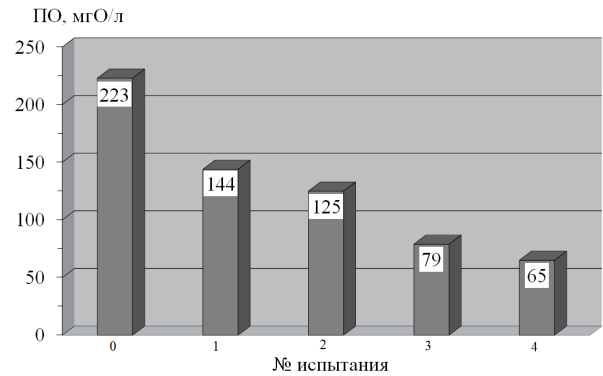
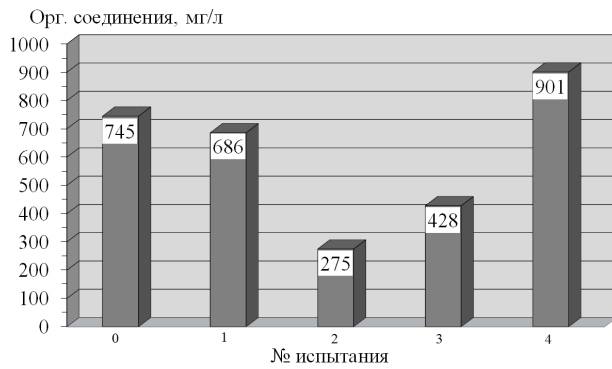
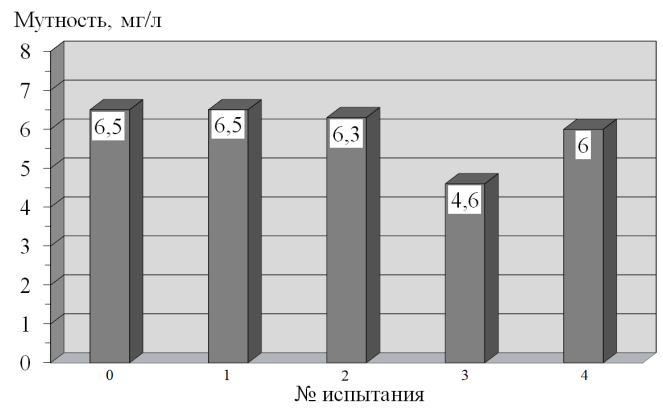
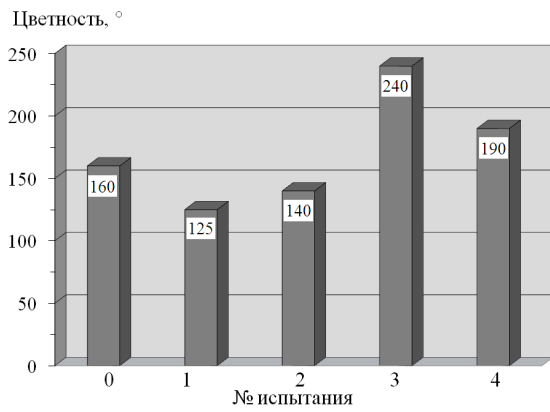
Наибольшее снижение цветности (на 12,5 %) отмечено также при использовании более крупной фракции. На более мелкой фракции цветность ШВ наоборот возрастает.

Наибольшее снижение мутности отмечено при использовании фракции ПВ-1050-30-Гф 5–7 мм. Видно, что с уменьшением фракции адсорбента мутность также снижается, что объясняется более эффективным задерживанием взвешенных частиц в каналах фильтрующего слоя.

Общее содержание органических веществ по разнице сухого остатка и минерализации снижается на более крупной фракции (в 2,7 раза), но возрастает на более мелкой фракции (в 1,2 раза). Вероятно, это объясняется вторичным загрязнением ШВ трудноокисляемыми органическими веществами.

С уменьшением фракции ПВ-1050-30-Гф происходит более эффективное удаление легкоокисляемых органических веществ. При очистке с использованием самой мелкой исследуемой фракции (3–5 мм) ПО снижается в 3,4 раза.

Как видно из рис. 12, применение ПВ-1050-30-Гф более мелких фракций эффективно и для обезжелезивания ШВ. Содержание железа общего при использовании фракций 3–5 и 5–7 мм снижается почти в 8 раз.



0 - До фильтрации
 Фильтрация через образцы:
 1 - АрВ-1145-10-Гф, фракция 7-10 мм
 2 - ПВ-1050-30-Гф, фракция 7-10 мм
 3 - ПВ-1050-30-Гф, фракция 5-7 мм
 4 - ПВ-1050-30-Гф, фракция 3-5 мм

Рис. 12. Результаты адсорбционной очистки шахтной воды

На рис. 13 приведена принципиальная технологическая схема получения и применения ОМА.

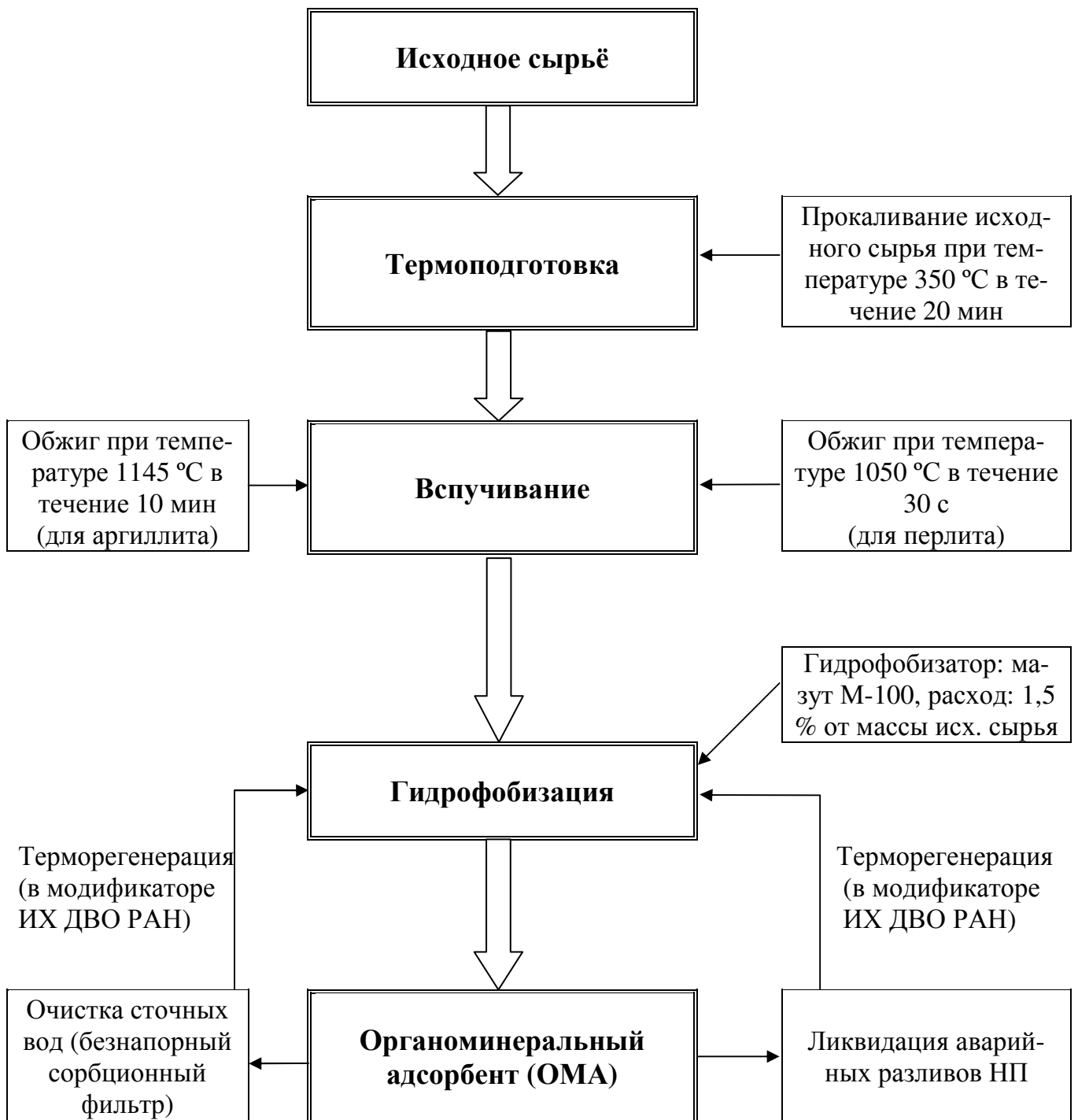


Рис. 13. Принципиальная технологическая схема получения и применения ОМА

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-химические основы технологии получения новых гидрофобных адсорбентов на основе природных алюмосиликатов (аргиллита и перлита) методами их термической (вспучивание) и термохимической (гидрофобизация в газовой среде) модификации; изучены физико-химические (адсорбционные) и функциональные свойства полученных органоминеральных гидрофобных адсорбентов.

2. Комплексом физико-химических методов исследована пористая структура таких дальневосточных природных алюмосиликатов, как аргиллит, перлит, вулканический туф и цеолит. Показано, что наибольшими природной пористостью (65 % об.) и удельной поверхностью (62 м²/г) обладает вулканический туф с фазой со структурой анортита. Подтверждена преимущественно мезопористая структура исследованных образцов, что делает эти материалы перспективным сырьём для производства на их основе адсорбентов органических соединений.

3. Установлены оптимальные режимы термической модификации (вспучивания) природных аргиллита и перлита с целью изменения их физико-химических свойств в сторону повышения адсорбционной активности по отношению к органическим соединениям. Выявлена зависимость значения коэффициента вспучивания от температуры обжига и фракции сырья. Показано, что наибольший коэффициент вспучивания для аргиллита составляет 4,6 (при исходной фракции сырья 7–10 мм) и достигается при температуре 1145 °С и длительности обжига 10 мин., для перлита – 6,6 (при исходной фракции сырья 3–5 мм) и достигается при температуре 1050 °С и длительности обжига 30 с. Пористость и насыпная плотность образцов, вспученных при указанных режимах, составляют для аргиллита около 50 % об. и 0,3 г/см³, для перлита – около 90 % об. и 0,18 г/см³ соответственно.

4. Впервые исследован процесс гидрофобизации природных и вспученных алюмосиликатов в газовой среде углеводородных соединений. Установлены оптимальные режимы гидрофобизации поверхности образцов (температура и длительность термоподготовки, расход гидрофобизатора). Показано, что термоподготовку вспученных образцов достаточно проводить в течение 15 мин, не вспучивающихся образцов – в течение 60 мин при температуре 450 °С. При этом, оптимальная доза гидрофобизатора (мазута топочного марки М-100) составляет 1,5 % от массы исходного сырья.

5. Изучены сорбционные свойства полученных адсорбентов в статических и динамических условиях. Полученные органоминеральные адсорбенты на основе вспученных аргиллита и перлита имеют высокую плавучесть, что позволяет использовать их для ликвидации разливов нефтепродуктов. Степень очистки воды от плавающих нефтепродуктов в статических условиях достигает 98 % (для вспученного гидрофобизированного аргиллита) и 99 % (для вспученного гидрофоби-

зированной перлита). При очистке воды в динамическом режиме вспученным гидрофобизированным перлитом (фракции 3–5 мм) значение перманганатной окисляемости снижается в 3,4 раза, вспученным гидрофобизированным аргиллитом (фракции 7–10 мм) – в 1,5 раза.

6. Проведённые физико-химические исследования легли в основу технологического процесса получения органоминеральных гидрофобных адсорбентов на базе природного сырья (алюмосиликатов) для очистки воды от органических загрязнений. Полученные в процессе работы результаты позволяют рекомендовать использование исследованных гидрофобных адсорбентов в качестве загрузки фильтров при очистке вод, загрязнённых органическими веществами, а также для очистки поверхности воды от плавающих нефтепродуктов.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Юдаков А.А., Ксеник Т.В., Перфильев А.В., Молчанов В.П. Гидрофобно-модифицированные сорбенты для очистки нефтесодержащих вод // Вестник ДВО РАН. – 2009. – № 2. – С. 59–63.
2. Ксеник Т.В., Юдаков А.А., Перфильев А.В. Новый сорбент для очистки сточных вод от органических загрязнений // Экология и промышленность России. – 2009. – Апрель. – С. 19–21.
3. Ксеник Т.В., Перфильев А.В., Братская С.Ю., Юдаков А.А. Очистка сточных вод от эмульгированных нефтепродуктов модифицированными сорбентами и хитозаном // Химическая технология. – 2010. – № 3. – С. 181–185.
4. 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.
5. Перфильев А. В. Исследование структурно-сорбционных характеристик дальневосточных природных алюмосиликатов // Вестник ДВО РАН. – 2010. – № 5. – С. 142–147.

Статьи в других журналах:

1. Юдаков А.А., Ксеник Т.В., Перфильев А.В. Новые эффективные гидрофобные сорбенты для очистки сточных и льяльных вод от органических загрязнений // ВодаMagazine. – 2008. – № 11 (15). – С. 30–32.

Материалы конференций:

1. Перфильев А.В., Ксеник Т.В., Юдаков А.А. Разработка и реализация технологии получения новых высокоэффективных углеродных сорбентов на базе дальневосточного сырья // II открытый молодёжный конкурс инновационных проектов по Дальневосточному федеральному округу: [сб. докл.]. – Владивосток: Дальрыбвтуз, 2007. – С. 95–97.
2. Юдаков А.А., Ксеник Т.В., Перфильев А.В. Новые высокоэффективные искусственно гидрофобизированные сорбенты для очистки сточных вод от нефтепродуктов // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы V Международной конференции, 2–3 апр. 2008 г., Харьков. – Харьков, 2008. – С. 272–274.
3. Perfiliev A.V., Yudakov A.A., Ksenik T.V., Lukiyanchuk I.V. Far Eastern natural porous materials as sorbents for removing organic pollutants from water. Theoretical basis and experimental research // Материалы Международного симпозиума по сорбции и экстракции, 29 сент.–4 окт. 2008 г., Владивосток. – Владивосток: Дальнаука, 2008. – С. 281–283.
4. Perfiliev Alexander V., Ksenik Tatiana V., Yudakov Alexander A. The research of Far-Eastern natural aluminum silicates for their possible applying in adsorptive methods of extracting organic contaminants from sewage // Materials of the Eighth International Young Scholars' Forum of the Asia-Pacific Region Countries, Vladivostok, Russia. – Vladivostok: Far-Eastern National Technical University, 2008 – P. 77–81.
5. Перфильев А.В., Юдаков А.А., Ксеник Т.В., Курявый В.Г., Суховерхов С.В., Баринов Н.Н. Получение композиционных органоминеральных адсорбентов на основе природных алюмосиликатов // Материалы II Международного симпозиума по сорбции и экстракции, 9–14 ноября 2009 г., Владивосток. – Владивосток: Дальнаука, 2009. – С. 94–98.
6. Перфильев А.В., Юдаков А.А., Ксеник Т.В. Метод модификации природных алюмосиликатов с целью получения адсорбентов для очистки водных объектов от органических загрязнителей // Материалы II Международной конференции по химии и химической технологии, 13–17 сентября 2010 г., Ереван. – Ереван: Институт общей и неорганической химии НАН РА, 2010. – С. 366–369.
7. Перфильев А.В., Юдаков А.А., Ксеник Т.В. Характеристики гидрофобных сорбентов, получаемых из природного и техногенного алюмосиликатного сырья // Материалы III Международного симпозиума по сорбции и экстракции, 20–24 сентября 2010 г., Владивосток. – Владивосток: ДВГТУ, 2010. – С. 176–178.

Тезисы докладов:

1. Перфильев А.В., Ксеник Т.В. Применение комплексных флокулянтов и гидрофобных сорбентов для очистки нефтесодержащих высокотемпературных стоков // Молодёжь и научно-технический прогресс: сборник тезисов докладов региональной научно-технической конференции. – Владивосток: ДВГТУ, 2007. – Ч. 2. – С. 20–22.
2. Perfilev A.V., Ksenik T.V., Yudakov A.A. The research of adsorptive characteristics of expanded hydrophobic aluminosilicates // Book of abstracts 5th Baltic Conference on Silicate Materials, 23–25 May 2011, Riga.– Riga: RTU Publishing House, 2011. – С. 23–24.
3. Перфильев А.В., Майоров В.Ю., Юдаков А.А., Ксеник Т.В. Исследование влияния химико-термической модификации на структурно-сорбционные свойства природных алюмосиликатов // Тезисы докладов Всероссийской молодёжной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов», 30 мая–2 июня 2011, Сыктывкар. – Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2011. – С. 18.