

УДК 628.544

**МАГНИТНЫЙ СОРБЕНТ ИЗ ОТХОДОВ ВОДОПОДГОТОВКИ
ДЛЯ УДАЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД****О.Н. ГОРЕЛАЯ***(Белорусский государственный университет транспорта)***Н.Л. БУДЕЙКО, канд. техн. наук В.И. РОМАНОВСКИЙ***(Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск)*

В статье представлены результаты исследования свойств сорбента, полученного в результате синтеза наноразмерных оксидов железа из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания. Для синтеза выбран метод экзотермического горения в растворах. В качестве восстановителя использовался глицин в стехиометрическом соотношении по уравнению реакции. По сорбции красителя метиленового голубого определены полная статическая обменная емкость и удельная поверхность синтезированных образцов сорбента (до 161,8 м²/г). Нефтеемкость полученных материалов (до 6,09 г/г) не уступает существующим сорбентам нефтепродуктов.

Ключевые слова: сорбент, экзотермическое горение в растворах, очистка сточных вод, нефтепродукты, осадок станций обезжелезивания.

Введение. При всем многообразии методов очистки сточных вод наибольшее выгодно выделяются физико-химические методы с неоспоримым рядом преимуществ: например, возможность удаления из сточных вод высокотоксичных, биохимически неокисляемых органических загрязнений; более глубокая и стабильная степень очистки; возможность рекуперации различных веществ [1–2]. Наибольшее распространение ввиду высокой эффективности получили активные угли и их производные. При выборе сорбционного материала большое внимание уделяется его сорбционным характеристикам, способам регенерации и утилизации отработанного материала, а также стоимости изготовления и доступности сырьевой базы.

Исходя из вышеперечисленного, авторы статьи предлагают получение наноструктурированных сорбционных материалов для удаления нефтепродуктов из водных сред [3] отходов водоподготовки – осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания. Известно, что подземные воды часто имеют высокие показатели по железу [4] и, как следствие, на станциях обезжелезивания после фильтрования подземных вод образуется огромное количество частично обезвоженного осадка со значительным содержанием железа. По данным предварительных исследований содержание железа в данных отходах может составлять до 60%. При этом в качестве примесных ионов могут содержаться кремний и алюминий, ионы кальция и некоторые другие [5]. Данный вид осадка по классификации Базельской конвенции о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением относится к основным соединениям или твердым основаниям – Y35. Исследования данных отходов, посвященные получению сорбентов, как правило, ограничиваются использованием модифицированных материалов в дисперсном или гранулированном виде [6–8].

Наноструктурированные сорбенты, которые предлагается использовать для извлечения нефтепродуктов из сточных вод, были предложены авторами статьи с учетом того, что выявлены ярко выраженные магнитные свойства данных сорбентов [9–20]. Магнитные свойства сорбента могут значительно расширить направление его использования, поскольку существует возможность вводить сорбенты в очищенную жидкость в виде дисперсной фазы и извлекать из среды физическим методом. Малое время подготовительных процедур и синтеза, низкие энергозатраты и легкая масштабируемость являются несомненными дополнительными преимуществами предлагаемого метода.

Методология исследований. В качестве исходного материала выбраны отходы промывки фильтров обезжелезивания Гомельского водозабора «Ипуть» с определенным содержанием железа 55,4%, в качестве прекурсора магнитного сорбента использовались растворы кислотного выщелачивания железосодержащих осадков станций обезжелезивания. Кислотное выщелачивание железа из осадков проводилось 20%-й азотной кислотой в течение 60 мин при комнатной температуре и механическом перемешивании с частотой 100 об/мин. В качестве восстановителя использовался глицин с мольным соотношением «окислитель – восстановитель» равным 1.

В данной работе, с целью исследования влияния температуры инициации экзотермической реакции синтеза на состав получаемых продуктов и сорбционные свойства получаемых материалов, температурные диапазоны были расширены и составляли 300–700 °С с шагом 100 °С. Железосодержащие магнитные сорбенты получали методом экзотермического горения в растворе согласно реакциям и методике, представленным в источнике [17]. Образцы полученного сорбента после синтеза хранили в эксикаторе при комнатной температуре для их дальнейшего исследования.

В качестве органического модельного загрязнителя применили широко используемый для этих целей краситель метиленовый голубой (далее – МГ). Для приготовления раствора метиленового голубого концентрацией 10 мг/л использована дистиллированная вода.

Все эксперименты по адсорбционному равновесию проводились при следующих условиях: к 50,0 мл раствора МГ с начальной концентрацией 10 мг/л добавляли 100 мг образца сорбента при постоянном перемешивании. Образцы оставляли в колбах на 24 часа при периодическом перемешивании. После адсорбции твердую фазу отделяли от жидкой центрифугированием. Анализ всех растворов на содержание МГ проводили по определению оптической плотности на характерной длине волны 645 нм с использованием спектрофотометра PV 1251C Solar. Стандартные калибровочные графики были подготовлены путем измерения оптического поглощения для различных концентраций красителя при $k_{\max} = 645$ нм; неизвестные концентрации красителя до и после адсорбции рассчитывались по калибровочным графикам.

Удельную поверхность $S_{уд}$, м²/г, определяли по формуле [21, 22]

$$S_{уд} = V \cdot C \cdot N \cdot A_m / (m \cdot M),$$

где V – объем раствора метиленового голубого, см³;
 C – концентрация метиленового голубого, г/см³;
 N – постоянная Авогадро, $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;
 A_m – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбированного красителя в плотно упакованной пленке, на поверхности графита, равная $106 \cdot 10^{-20}$, м²;
 m – масса навески исследуемого образца, г;
 M – молекулярная масса метиленового голубого, равная 319,85 г.

Нефтеемкость (HE) сорбента определяли следующим образом. В чашку Петри наливали водопроводную воду. Сверху наливали 5 мл отработанных масел локомотивного депо Гомель и диспергировали в ультразвуковой ванне. Далее навеску 100 мг исследуемого магнитного сорбента равномерно распределяли по поверхности масла. Сбор сорбированных нефтепродуктов осуществляли неодимовым магнитом, помещенным в полиэтиленовый пакетик по размеру магнита. После однократного проведения магнитом по поверхности масла его поднимали над поверхностью и давали стечь избытку масла в течение 2 минут. После этого магнит доставали из пакетика и взвешивали навеску сорбированных нефтепродуктов с пакетом. Расчет нефтеемкости сорбента HE , г/г, выполняли по формуле

$$HE = (m_1 - (m_2 + m_3)) / m_3,$$

где m_1 – масса пакета с навеской сорбента и удерживаемым нефтепродуктом, г;
 m_2 – масса пакетика с учетом удерживаемого нефтепродукта (холостая проба), г;
 m_3 – масса навески сорбента, г.

Основная часть. Полная статическая обменная емкость (далее – ПСОЕ) образцов сорбента варьируется от температуры синтеза и имеет достаточно стабильные показатели, которые отражены на рисунке 1. Исследуемые образцы характеризуются достаточно высокими значениями обменной емкости: от 3,1 до 4,1 мг/г – ПСОЕ превышает значения для ряда природных и синтетических материалов (например, ПСОЕ сорбента из железистого шлама в зависимости от способа приготовления образцов варьируется от 0,9 до 5,7 мг/г [7]).

Вместе с тем, при более низких температурах, как видно на графике (см. рисунок 1), предполагается присутствие остаточного углерода, что и определяет более высокие показатели обменной емкости. При повышении температуры до 400 °С можно предположить, что углерод выгорает и, как следствие, полная статическая обменная емкость снижается. В свою очередь, при температуре синтеза выше 600 °С ПСОЕ несколько выше, чем при более низких температурах. Авторы выдвигают предположение, что органическая часть при синтезе выгорает более полно и характеристики выражаются сильнее, что способствует более высоким показателям поглощения вещества при равновесии в данных рабочих условиях и наличии более развитой удельной поверхности.

Принимая, что сорбция МГ на поверхности полученных образцов осуществляется в мономолекулярный слой, можно рассчитать удельную поверхность. Данный способ широко применяется для сравнительного анализа образцов [3]. На рисунке 2 представлены результаты изучения влияния температуры обработки образцов сорбентов на величину их удельной поверхности – одной из наиболее важных характеристик полученных материалов.

Сравнивая данные результаты с результатами определения ПСОЕ и удельной поверхности можно сделать предположение, что чем больше выгорает органический восстановитель, тем меньше углерода остается в полученном образце, что приводит к снижению удельной поверхности. Экспериментально показано, что при температуре синтеза 700 °С более развитая поверхность образующихся оксидов в значи-

тельной степени повышает и ПСОЕ, и удельную поверхность сорбента. При исследовании шлама химводоподготовки ТЭЦ в качестве нефтяного сорбента [6] удельная поверхность в зависимости от температуры обработки образцов изменялась от 23,1 до 64,7 м²/г. Исследованные почвы и глины по МГ имеют удельную поверхность от 7,8 до 344,5 м²/г, но, в основном, не превышают 90 м²/г [23].

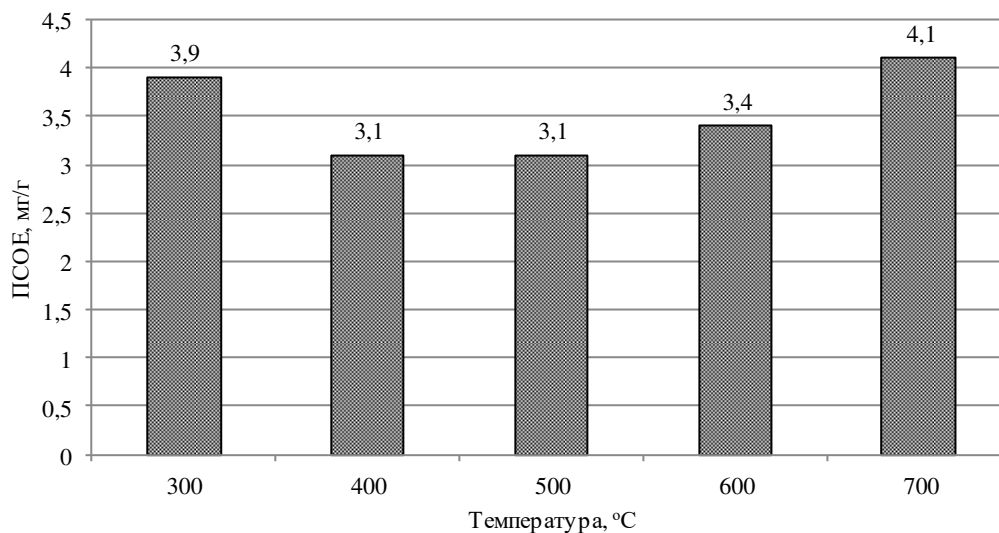


Рисунок 1. – Зависимость полной статической обменной емкости от температуры синтеза железосодержащих образцов сорбента

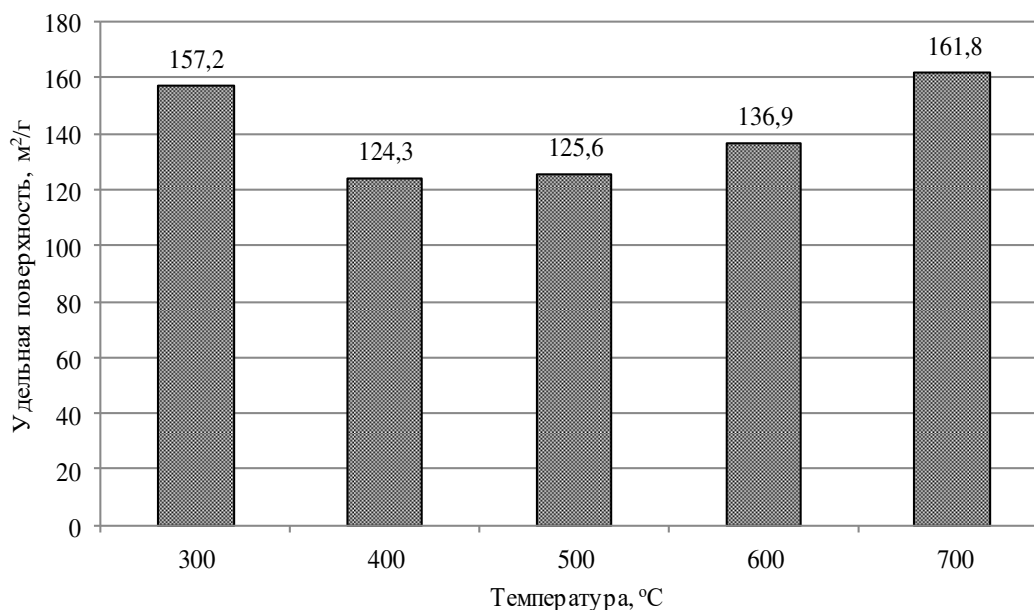


Рисунок 2. – Зависимость удельной поверхности от температуры синтеза железосодержащих образцов сорбента

Для оценки сорбционных свойств полученных материалов нефтеемкость определяли по величине сорбционной емкости по отношению к отработанным маслам. Особенности применения стандартной методики с учетом предположения авторов, что сорбент обладает ярко выраженными магнитными свойствами, описаны в [24]. Результаты представлены на рисунке 3.

При проведении сравнительного анализа нефтеемкости существующих промышленных сорбентов и предложенного авторами наноструктурированного магнитного сорбента, полученного из осадков после промывки фильтров обезжелезивания, можно сделать вывод, что предложенный сорбент значительно превышает показатели нефтеемкости природных органических материалов для сбора нефти и их модификаций [22; 25; 26] (например, кора осины / сосны – 0,5/0,3 г/г; лигнин гидролизный – 1,5–3,0 г/г; уголь бурый

измельченный – 1,0–2,0 г/г; МАУ-А2 – 0,38 г/г). Если сравнивать с рыночными продуктами, то полученные значения сопоставимы с коммерческим целлюлозным материалом 2,5–5 г/г [27], аэрогелем ПВДФ 3–7 г/г [28], гидрофобизированными гидролизными лигнинами 1,6–2,5 г/г (по мазуту) [29].

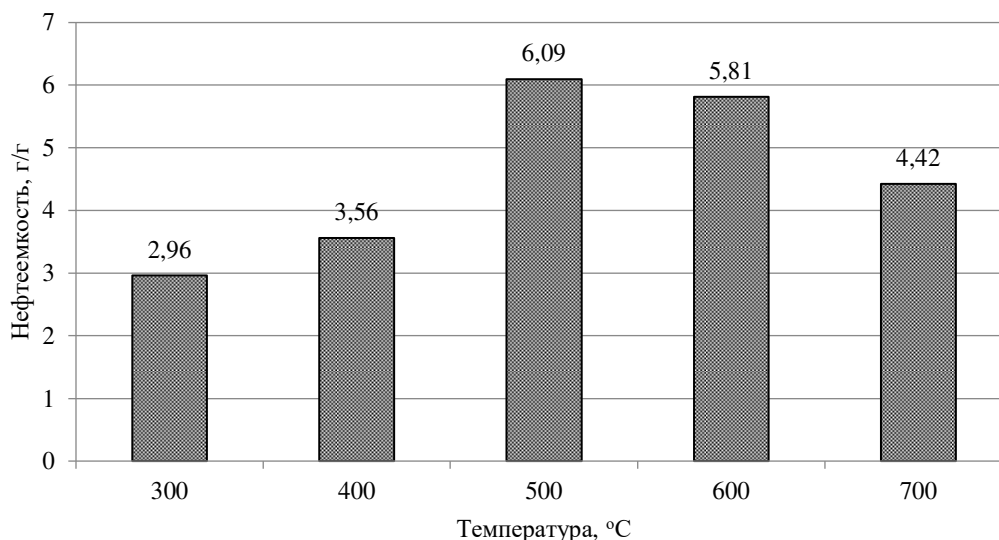


Рисунок 3. – Зависимость нефтеемкости от температуры синтеза железосодержащих образцов сорбента

Из полученных зависимостей видно, что образцы сорбента, восстановителем в которых выступал глицин имеют достаточно высокие показатели нефтеемкости. При этом, наиболее оптимальной температурой синтеза является диапазон средних температур от 500 до 600 °С, что объясняется не только более развитой удельной поверхностью, но и наличием оксидов железа, так как определение нефтеемкости проводилось методом магнитной сепарации.

Заключение. В результате проведения исследований можно сделать выводы:

- осадок после промывки фильтров обезжелезивания является перспективным исходным материалом для получения наноразмерных магнитных сорбентов методом экзотермического горения в растворах;
- полученные сорбенты обладают достаточно высокой удельной поверхностью (более 150 м²/г), сравнимой с суммарной площадью поверхности пористых адсорбентов [22];
- нефтеемкость, определенная для образцов сорбента, достигает значений 6,09 г/г и сопоставима с нефтеемкостью природных органических материалов и некоторых композиционных материалов, предлагаемых в качестве нефтяных сорбентов;
- наиболее перспективным сорбентом являются образцы, полученные при температуре 500 °С;
- наличие магнитных свойств по сравнению с обыкновенными сорбентами позволит извлекать сорбент из водных сред посредством наведенного магнитного поля;
- получение магнитных нефтяных сорбентов возможно без использования дорогостоящих технологий с одновременным использованием отходов станций обезжелезивания, что позволит сократить негативное антропогенное влияние на окружающую среду и получить экономический эффект, как минимум за счет снижения себестоимости продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стахов, Е.А. Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятий хранения и транспорта нефтепродуктов / Е.А. Стахов. – Л. : Недра, 1983. – 263 с.
2. Получение каталитических материалов для водоподготовки и очистки сточных вод из отходов станций обезжелезивания / В.И. Романовский [и др.] // Вода magazine. – 2017. – № 6 (118). – С. 12–15.
3. Горелая, О.Н. Сорбент для очистки нефтесодержащих сточных вод на основе отходов станций обезжелезивания / О.Н. Горелая, В.И. Романовский // Водоснабжение и санитарная техника. – 2020. – № 10, – С. 48–54.
4. Пропольский, Д.Э. Полифункциональный модифицированный уголь для очистки подземных вод / Д.Э. Пропольский, В.И. Романовский // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2020. – № 4. – С. 103–111.

5. Romanovski, V. New approach for inert filtering media modification by using precipitates of deironing filters for underground water treatment / V. Romanovski // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – V. 27. – P. 31706–31714.
6. Romanovski, V. Agricultural Waste Based-Nanomaterials: Green Technology for Water Purifications / V. Romanovski // *Aquananotechnology : 1st Edition. Applications of Nanomaterials for Water Purification* ; Editors: Kamel Abd-Elsalam Muhammad Zahid. – Elsevier, 2021. – 622 p.
7. Singh, A.K. Simple and green fabrication of recyclable magnetic highly hydrophobic sorbents derived from waste orange peels for removal of oil and organic solvents from water surface / A.K. Singh, K. Ketan, J.K. Singh // *Journal of environmental chemical engineering*. – 2017. – Т. 5. – № 5. – С. 5250–5259.
8. Fingas, M.F. The basic of oil spill cleanup / M.F. Fingas, W.S. Duvall // *Environmental Emergency Branch. Environmental Protection Service, Environmental Canada*. – 1979. – 88 p.
9. Горелая, О.Н. Влияние условий синтеза на фазовый состав магнитных сорбентов из осадков станций обезжелезивания / О.Н. Горелая // *Инновационные материалы и технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Минск, 9–10 янв. 2020 / Белор. гос. техн. ун-т. – Минск : БГТУ, 2020. – С. 258–260.*
10. Propolsky, D. Modified activated carbon for deironing of underground water / D. Propolsky [et al.] // *Environmental Research*. – 2020. – Vol. 182. – 108996.
11. Romanovskiy, V. One-step synthesis of polymetallic nanoparticles in air environment / V. Romanovski [et al.] // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* – 2018. – V. 61. – N.9–10. – P. 43–48.
12. Romanovskii, V. Modified Anthracites for Deironing of Underground Water / V. Romanovskii, A. Khort // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2017. – Vol. 39. – Issue 5. – P. 299–304.
13. Graphene@metal nanocomposites by solution combustion synthesis / A. Khort [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – № 59 (9). – P. 6550–6565.
14. Романовский, В.И. Модифицированные антрациты для очистки подземных вод от железа / В.И. Романовский, А.А. Хорт // *Химия и технология воды*. – 2017. – Т. 39. – № 5. – С. 532–543.
15. Романовский, В.И. Железо-цинк-содержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В.И. Романовский, Д.М. Куличик, М.В. Пилипенко // *Водоочистка*. – 2019. – № 4 (178). – С. 71–77.
16. Романовский, В.И. Железо-молибден-содержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В.И. Романовский, Д.М. Куличик, М.В. Пилипенко // *Водоочистка*. – 2019. – № 6 (180). – С. 73–78.
17. Железосодержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В. И. Романовский [и др.] // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. – 2019. – № 4. – С. 18–22.
18. Khajeh, M. Nanoadsorbents: classification, preparation, and applications (with emphasis on aqueous media) / M. Khajeh, S. Laurent, K. Dastafkan // *Chemical reviews*. – 2013. – Т. 113. – № 10. – P. 7728–7768.
19. Горелая, О.Н. Синтез наноструктурированных сорбентов нефтепродуктов из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / О.Н. Горелая, Е.В. Романовская // *Проблемы безопасности на транспорте : материалы IX Междунар. науч.-практ. конф. : в 2 ч. / М-во трансп. и коммуникаций Респ. Беларусь, Бел. ж. д., Белорус. гос. ун-т транспорта ; под общ. ред. Ю.И. Кулаженко. – Гомель : БелГУТ, 2019. – Ч. 1. – С. 277–279.*
20. Горелая, О.Н. Магнитный сорбент из отходов водоподготовки для очистки нефтесодержащих сточных вод / О.Н. Горелая, В.И. Романовский // *Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология*. – 2020. – № 2. – С. 61–64.
21. Каменщиков, Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. – М. – Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 268 с.
22. Pernyeszi, T. Methylene Blue Adsorption Study on Microcline Particles in the Function of Particle Size Range and Temperature / T. Pernyeszi, R. Farkas, J. Kovács // *Minerals*. – 2019. – V. 9. – № 9. – P. 555.
23. Testing a simple methylene blue method for surface area estimation in soils / R. Aringhieri [et al.] // *AGROCHIMICA-PISA*. – 1992. – V. 36. – P. 224–224.
24. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей / Е. В. Веприкова [и др.] // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2010. – Т. 3. – № 3. – С. 285–304.
25. Грузинова, В.Л. Сорбционные свойства и эксплуатационные характеристики угольных волокнистых материалов / В.Л. Грузинова, В.И. Романовский // *Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. F. Строительство. Прикладные науки* – 2015. – № 16. – С. 141–145.
26. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean-up / Teas C. [et al.] // *Desalination*. – 2001. – Vol. 140. – № 3. – P. 259–264.

27. Байбурдов, Т.А. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоёмов: обзор англоязычной литературы за 2000-2017 гг. (Ч. 2) / Т.А. Байбурдов, С.Л. Шмаков // Известия Саратовского университета. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 145–153.
28. Нефлесорбент на основе гидролизного лигнина / Д.Д. Гриншпан [и др.]. // Вестн. НАН Беларуси. Сер. Химические науки. – 2011. – № 2. – С. 23–28.

Поступила 09.12.2020

MAGNETIC SORBENT FROM WATER TREATMENT WASTE FOR REMOVAL OF PETROLEUM PRODUCTS FROM AQUATIC MEDIA

O. GORELAYA, N. BUDEIKO, V. ROMANOVSKI

The article presents results of a study of the properties of sorption materials obtained as a result of the synthesis of nanosized iron oxides from the precipitation of deferrization filters wash water. The method of solution combustion synthesis was chosen. Glycine was used as a reducing agent in a stoichiometric ratio according to the reaction equation. The total static exchange capacity and specific surface area of the synthesized sorbent samples (up to 161.8 m²/g) were determined by the sorption of methylene blue dye. The sorption capacity by oil products (up to 6.09 g/g) of the materials obtained they not inferior to the existing sorbents.

Keywords: *sorbent; solution combustion synthesis; wastewater treatment; oil products; iron removal station sludge.*