

УДК 544.723.212

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ РАСТИТЕЛЬНЫМ СОРБЕНТОМ

А. И. Коваленко (Шершнева)¹, А. А. Джигола²

^{1,2}Астраханский государственный университет им. В. Н. Татищева, Астрахань, Россия

²ORCID: 0009-0009-1125-0818

Статья поступила 20.06.2023, принята к публикации 28.08.2023. Опубликовано онлайн.

Аннотация. Содержание и растворение нефтепродуктов в водных средах под воздействием факторов среды чрезвычайно опасно именно трансформацией нефти в водной толще несмотря на то, что в воде нефтепродукты растворяются незначительно, но наиболее токсичные низкомолекулярные соединения представляет большую экологическую опасность. Они существенно подавляют в водоемах жизненно важные процессы. Темп накопления нефтепродуктов вследствие техногенного загрязнения водных сред опережает темп их биodeградации. Поэтому поиск эффективных способов очистки водных сред от нефтепродуктов является актуальной задачей экологических наук. Природные сорбенты нашли широкое применение для очистки воды, однако, основная проблема их применения — в недостаточной

сорбционной способности и высокой влагеёмкости. Многие растительные отходы, которые сложно утилизировать, были исследованы на предмет их сорбционной активности. Пока не существует идеального материала, разработанного из природного сырья, для очистки водных сред от загрязнения нефтью, поэтому в работе исследована сорбционная способность отходов растительного сырья, полученного при производстве томатной пасты АПК «Астраханский», по отношению к нефтепродуктам. Использование растительных сорбентов может частично решить проблему утилизации отходов и повысить безопасность окружающей среды.

Ключевые слова: растительный сорбент, нефтепродукты, сорбционная ёмкость, томатный жмых, водная среда, водопоглощение, плавучесть, гидрофобизация

MODELING OF SORPTION PURIFICATION OF AQUEOUS MEDIA FROM PETROLEUM PRODUCTS WITH A VEGETABLE SORBENT

Anna I. Kovalenko (Shershneva)¹, Lyudmila A. Dzhigola²

^{1,2}Astrakhan Tatishchev State University, Russia, Astrakhan

Abstract. The content and dissolution of petroleum products in aqueous media under the influence of environmental factors is extremely dangerous precisely by the transformation of oil in the water column, despite the fact that petroleum products dissolve slightly in water, but the most toxic low-molecular compounds pose a great environmental danger. It significantly suppresses vital processes in reservoirs. The rate of accumulation of petroleum products as a result

of technogenic pollution of aquatic environments is much ahead of the rate of their biodegradation. Therefore, the searching of effective ways to purify water media from petroleum products is an urgent task of environmental sciences. Natural sorbents have found wide application for water purification, but the main problems of its use are insufficient sorption capacity and high moisture capacity.

A lot of plant wastes which are difficult to dispose have been investigated for their sorption activity. While there is no ideal material developed from natural raw materials for the purification of aquatic environments from oil pollution, therefore, the sorption capacity of waste plant raw materials obtained in the production of tomato paste by the agro industrial complex "As-trakhan" in relation to petroleum products was investigated. The use of plant sorbents can partially solve the problem of waste disposal and improve environmental safety.

Keywords: vegetable sorbent, petroleum products, sorption capacity, tomato press cake, aqueous medium, water absorption, buoyancy, hydrophobization

Введение

Актуальность количественного определения нефтяных загрязнений постоянно повышается, поскольку нефтепродукты являются наиболее распространенными загрязняющими веществами антропогенного происхождения. Нефтепродукты относятся к нормируемому виду загрязнений. Для питьевой воды установлен ПДК-0,10 мг/дм³ [1]. Максимально допустимым значением нормативных показателей нефтепродуктов в сточных водах является 10 мг/дм³ [2].

Процесс очистки воды от нефтяных загрязнений является очень сложной и серьезной задачей. Для этой цели широко используется сорбционный метод.

В современном мировом сообществе стремительными темпами формируется новое направление в сфере охраны окружающей среды — применение растительных сорбентов в качестве реагентов для удаления загрязняющих веществ из водных сред.

Качество нефтяных сорбентов определяется по таким показателям как: нефтепоглощение, водопоглощение и плавучесть. Основным критерием эффективности сорбентов для сбора нефти является значение нефтеёмкости.

В исследованиях авторов [3] в качестве нефтепродуктов применяли бензин Аи-92, керосин, дизельное топливо, моторное масло. В работах А.К. Искендировой, М.К. Курманалиева, М.Ш. Сулейменовой показано, что за время сорбции 4 часа нефтеёмкость модифицированного вермикулита варьируется от толщины нефтяной плёнки, времени сорбции и от количества сорбента от 5,9 г/г до 13,6 г/г.

В работах О.С. Власовой, Д.В. Калашниковой, Н.А. Селезневой, Е.А. Соколова [4-5] исследована очистка водной поверхности от загрязнения нефтепродуктами. В качестве сорбентов применяют опои, мох и лишайники, которые, являясь природными сорбентами, имеют высокую сорбционную способность по отношению к нефтепродуктам.

В исследовании авторов [6], основанном на изучении сорбции нефти древесными опилками, шелухой гречихи и лузги подсолнечника, отмечается, что наилучшим сорбентом являются древесные (березовые) опилки при массе 0,5 – 1,0 г.

Дальнейшие измерения нефтеёмкости, выполненные С.П. Василевской, А.Н. Николаевым, В.Ю. Полищук, выявили, что наивысшая нефтеёмкость достигается у древесных опилок, у которых она равна 4,3 г/г. В то время как у лузги гречихи и шелухи подсолнечника нефтеёмкость составляет 1,58 г/г и 1,26 г/г соответственно.

В исследованиях автора Б.В. Цомбуевой [7] установлены сорбционные характеристики некоторых сорбентов (опилки, шерсть, глиногипс).

При извлечении нефтепродуктов из почвы в статических условиях при температуре 20°С показано, что опилки и глиногипс достигают предельной нефтеёмкости через 5 и 15 минут после начала эксперимента, соответственно, так как сорбент насыщается, и скорости сорбции и десорбции уравниваются.

Для шерсти этот период гораздо дольше и равен 60 мин. Шерсть обладает наибольшей нефтеёмкостью среди исследованных сорбентов, но требует большего времени для сорбции.

Затем была исследована нефтеёмкость исследуемых сорбентов в динамических условиях. Авторы отмечают, что динамическая нефтеёмкость шерсти в 3 раза меньше, чем статическая нефтеёмкость. Это связано с тем, что шерсти необходимо больше времени для сорбции нефти, что подтверждается статическими данными.

Кроме того, было проведено сравнение сорбционной активности таких сорбентов как активированные угли марки БАУ, ДАК, сорбенты из кукурузных початков и

скорлупы грецкого ореха. Их сорбционные характеристики были изучены в динамических условиях, путем фильтрации загрязненной нефтепродуктами воды через стационарный слой адсорбента [8]. Полученные данные по очистке воды загрязнённой нефтью с концентрацией 10,8 мг/дм³ и скоростью фильтрования 6 см³/мин и 15 см³/мин, соответственно, сведены в таблице 1.

Исследователями установлено, что наилучшим решением для очистки от нефтепродуктов является применение сорбентов на основе активированного угля и скорлупы орехов. Свойства различных растительных материалов, которые используются при сборе нефти, приведены в таблице 2.

Таблица 1

Очистка воды сорбентами (исходная концентрация нефти 10,8 мг/дм³ скорость фильтрации 6 см³/мин и 15 см³/мин, соответственно) [8]

Виды сорбентов	Концентрация, мг/дм ³			
	1 проба	Степень очистки, %	2 проба	Степень очистки, %
Активированный уголь БАУ	0,03	99,73	0,05	99,7
Активированный уголь ДАК	0,04	99,63	0,08	99,6
Кукурузные початки	0,1	92	0,14	90
Скорлупа грецкого ореха	0,03	99,73	0,03	99,7

Таблица 2

Свойства различных материалов для сбора нефти [8]

Материал	Нефтепоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень отжима нефтей, %
Природные органические материалы			
Солома пшеничная (сечка)	4,1	4,3	36
Камышовая сечка: листья/стебли	6,1/2,7	4,6/3,9	31/17
Шелуха гречихи	3,0-3,5	2,2	44
Кора осины/сосны	0,5/0,3	0,8/0,8	25/0
Древесные опилки	1,7	4,3	10-20
Уголь бурый измельчённый	1-2	0,2	-

Большинство авторов рассчитывают нефтеёмкость углеродных сорбентов по формуле (1):

$$HE = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1}, \frac{г}{г} \quad (1)$$

где m_1 - масса сорбента с нефтью, г; m_2 - масса сорбционного материала, г.

Нефтеёмкость волокнистых сорбентов рассчитывается по формуле (2):

$$HE = \frac{m_2}{m_1}, \frac{г}{г} \quad (2)$$

где m_2 - масса сорбента с нефтепродуктами, г; m_1 - масса сорбента до сорбции, г.

Удельное водопоглощение сорбционного материала в статических условиях определялось по формуле (3):

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \frac{г}{г} \quad (3)$$

где m_2 - масса образца после испытания, г; m_1 - масса образца до испытания, г.

Как видно из формул 1–3, для расчета необходимо измерять массу до установления постоянного значения. Такая методика подходит для определения нефтеёмкости сорбента, если нефтепродукты находятся на поверхности воды. Если же необходимо поглощать нефтепродукты из всего объема воды, необходимо учитывать их концентрацию.

Таким образом, существуют различные методики определения нефтеёмкости сорбента, которые влияют на значение получаемой величины. Вышесказанное определило цель данного исследования — изучение

перспективы применения томатного жмыха в качестве сорбента для очистки сточных вод от загрязнения нефтепродуктам

Сорбционная емкость является основным показателем, характеризующим эффективность сорбента. Для её определения нами был выбран метод — инфракрасная спектрофотометрия, являющийся наиболее универсальным и достоверным методом определения содержания нефтепродуктов, учитывающий алифатические и алициклические углеводороды, содержание которых в нефти достигает 90 %. Основное достоинство ИК-метода — слабая зависимость аналитического сигнала от типа нефтепродукта, составляющего основу загрязнения пробы.

Процедура анализа заключается в извлечении эмульгированных и растворенных нефтяных компонентов из воды экстракцией четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия.

Для проведения исследования была проведена градуировка прибора. Для установки исходных значений использовали четыреххлористый углерод с чистотой <20 мг/дм³ и рабочий раствор нефтепродуктов массовой концентрации 100 мг/дм³, приготовленный на основе этого четыреххлористого углерода. За окончательный результат принимали последнее измерение.

Результаты эксперимента позволяют отметить, что градуировка прибора выполнена корректно (таб.3).

Таблица 3

Результаты градуировки прибора

Установка исходных значений	1 повтор	2 повтор	3 повтор
«0»	0,2	0,5	0,5
«100»	100,3	100,2	100,3

Процессы сорбции нефтепродуктов на растительном сорбенте изучались на модельных растворах с исходной концентрацией 5 мг/дм³, 10 мг/дм³, 20 мг/дм³, 50 мг/дм³, приготовленных из ГСО 7822-2000.

Измерение массовой концентрации нефтепродуктов выполняли ИК-спектрофотометрическим методом с помощью прибора «Концентрафометр КН-3» [9].

Исследование сорбционной способности сорбента проводили при постоянном перемешивании. Модельные растворы переносили в химические стаканы емкостью 50 см³, далее в каждый стакан вносили навеску растительного сорбента 0,2 г, интенсивно перемешивали в течение 20 минут.

Извлекали оставшиеся после сорбции нефтяные компоненты из воды экстракцией четыреххлористым углеродом, а сопутствующие органические соединения отделяли на хроматографической колонке, заполненной оксидом алюминия [10]. Измерения проводили в двуволновом режиме, результаты измерений приведены в таблице 4.

Адсорбционную ёмкость Q_t растительного сорбента вычисляли по формуле (4):

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \text{ [мг/г]} \quad (4)$$

где C_0 и $[C_t]$ - исходная и равновесная концентрации нефтепродуктов в растворе, мг/дм³; m - навеска сорбента, г; V - объем раствора, дм³.

Таблица 4

Результаты экспериментального определения адсорбционной ёмкости томатного жмыха по отношению к нефтепродуктам из модельных растворов, T = 298 K

Массовая концентрация нефтепродуктов до сорбции, мг/дм ³	Массовая концентрация нефтепродуктов после сорбции, мг/дм ³	Адсорбционная ёмкость Q_t , мг/г
5	0	1,25
10	0	2,51
20	4,41	3,89
50	32,94	4,27

Моделирование системы «томатный жмых — водный раствор, содержащий нефтепродукты» обнаружило высокую поглотительную способность исследуемого растительного сорбента по отношению к углеводородным загрязнителям воды.

Эмпирически установлено, что нефтеемкость томатного жмыха увеличивается с ростом концентрации в пределах от 1,25 мг/г до 4,27 мг/г, что соответствует 60-100% степени поглощения.

Однако, главным недостатком многих природных сорбентов является высокая

влажеёмкость, которую можно устранить путем обработки или пропитки их различными гидрофобными составами, например, жирными кислотами [11] для поглощения нефтепродуктов на поверхности водного слоя. Известно, что дисперсные сорбенты, полученные из растительных материалов, отличаются меньшим водопоглощением, чем грану-

лированные, что связано с большей гидрофобизацией поверхности шелухи смолистыми продуктами разложения целлюлозы и лигнина [12].

В работе [13] было достигнуто увеличение эффективности сорбции природных и сточных вод от нефтепродуктов путем гидрофобизации поверхности пальмовых листьев лауриловой кислотой.

Применяемый гидрофобизирующий агент должен обладать высоким сродством к модифицируемому материалу, равномерно распределяться по его поверхности, не смываться во время применения и быть нерастворимым в нефтепродуктах [14].

Таким образом, результаты проведенного исследования указывают на перспективное применение томатного жмыха в качестве сорбента для очистки сточных вод от загрязнения нефтепродуктами. Большинство растений содержат природные гидрофобные вещества — воски, количество которых может сильно отличаться у различных видов растений.

В этом аспекте применение различных растительных отходов и природных материалов для очистки сточных вод от нефтепродуктов видится особенно перспективным.

Производство сорбентов с использованием растительного сырья, благодаря его экологической чистоте, широкой сырьевой базе, достаточной нефтеемкости при низкой стоимости, позволит расширить ассортимент нефтепоглотителей, снизить нагрузку на окружающую среду и получить экономический эффект.

Список литературы

1. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения.
2. Постановление Правительства РФ от 29.07.2013 N 644 (ред. от 30.11.2021) «Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации».

3. Искендирова, А.К. Сорбция нефтепродуктов природными сорбентами / А.К. Искендирова, М.К. Курманалиев, М.Ш. Сулейменова // . – 2020. – № 3/1. – С. 47-52. – DOI 10.48184/2304-568X-2020-3/1-47-52. – EDN GKPQWZ.
4. Власова, О.С. Сорбция эмульгированных нефтепродуктов опокой / О.С. Власова, Д.В. Калашникова, Н.А. Селезнева // Экология и безопасность в техносфере: современные проблемы и пути решения: Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Юрга, 22–24 ноября 2018 года / Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Юргинский технологический институт. – Юрга: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2018. – С. 71-73. – EDN FLYVVI.
5. Соколов, Е.А. Изучение свойств мхов и лишайников при сорбции нефтепродуктов / Е.А. Соколов // Наукосфера. – 2023. – № 3-1. – С. 237-243. – DOI 10.5281/zenodo.7714687. – EDN KASYHM.
6. Василевская, С.П. Синтез технологии утилизации отходов бродильных производств / С.П. Василевская, А.Н. Николаев, В.Ю. Полищук - Казань: ЗАО «Новое знание», 2007. – 170 с. – ISBN 978-5-89347-453-4.
7. Цомбуева Б.В. Применение природных материалов в качестве сорбентов для очистки почв от нефтяного загрязнения // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6.
8. Сборник методик и инструктивных материалов по определению вредных веществ для контроля источников загрязнения окружающей среды. Краснодар. 1996. Ч. 56. С. 136–142.
9. Василенко, Ю.Г. Контроль показателей загрязненности (нефтепродуктами, жирами и НПВ) природных объектов с применением концентратометров серии КН / Ю.Г. Василенко, А.М. Корилов, Г.Н. Орнацкая.

// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2013. – № 2. – С. 13-17. – EDN PVHXJT.

10. ПНД Ф 14.1.272-2012: Методика (метод) измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах сточных вод методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратомеров серии КН.

11. Низамов, Р.Х. Очистка нефтезагрязненных вод сорбционными материалами на основе отходов валяльно-войлочного производства: дис. канд. техн. наук – Казань, 2011. – 183 с.

12. Тертышный О.А. Получение сорбентов карбонизацией рисовой шелухи для очистки воды от нефтепродуктов / О.А. Тертышный, Е.В. Тертышная, Д.В. Гура // Праці Одеського політехнічного університету. 2013. №3(42). С. 306-309.

13. Sidik S.M. Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal / S.M. Sidik, A.A. Jalil, S. Triwahyon, S.H. Adam, M.A.H. Satar, B.H. Hameed // Chemical Engineering Journal. 2012. №203. P. 9-18.

14. Sirotkina E. E. Materials for Adsorption Purification of Water from Petroleum and Oil Products / E. E. Sirotkina, L. YU. Novoselova // Chemistry for Sustainable Development. 2005. №13. P. 359-375.

References

1. SanPiN 2.1.4.1074-01. Pit'evaya voda. Gigienicheskie trebovaniya k kachestvu vody centralizovannyh sistem pit'evogo vodosnabzheniya. (In Russ.)

2. Postanovlenie Pravitel'stva RF ot 29.07.2013 N 644 (red. ot 30.11.2021) "Ob utverzhdenii Pravil holodnogo vodosnabzheniya i vodootvedeniya i o vnesenii izmenenij v nekotorye akty Pravitel'stva Rossijskoj Federacii" (In Russ.)

3. Iskendirova, A. K. Sorbciya nefteproduktov prirodnyimi sorbentami (Sorption of petroleum products with natural sorbents)/ A. K. Iskendirova, M. K. Kurmanaliev, M. SH.

Sulejmenova // . – 2020. – № 3/1. – S. 47-52. – DOI 10.48184/2304-568X-2020-3/1-47-52. – EDN GKPQWZ. (In Russ.)

4. Vlasova, O. S. Sorbciya emul'gированных нефтепродуктов opokoj (Sorption of emulsified petroleum products by flask)/ O. S. Vlasova, D. V. Kalashnikova, N. A. Selezneva // Ekologiya i bezopasnost' v tekhnosfere: sovremennye problemy i puti resheniya: Sbornik trudov Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii molodyh uchenyh, aspirantov i studentov, YUrga, 22–24 noyabrya 2018 goda / Nacional'nyj issledovatel'skij Tomskij politekhnicheskij universitet, YUrginskij tekhnologicheskij institut. – YUrga: Nacional'nyj issledovatel'skij Tomskij politekhnicheskij universitet, 2018. – S. 71-73. – EDN FLYVVI.

5. Sokolov, E. A. Izuchenie svojstv mхов i lishajnikov pri sorbcii nefteproduktov (Study of the properties of mosses and lichens in the sorption of petroleum products)/ E. A. Sokolov // Naukosfera. – 2023. – № 3-1. – S. 237-243. – DOI 10.5281/zenodo.7714687. – EDN KASYHM.

6. Vasilevskaya, S.P. Sintez tekhnologii utilizacii othodov brodil'nyh proizvodstv (Synthesis of technology for waste disposal of fermentation plants) / S.P. Vasilevskaya, A.N. Nikolaev, V.YU. Polishchuk - Kazan': ZAO «Novoe znanie», 2007. – 170 s. – ISBN 978-5-89347-453-4.

7. Tsombueva B.V. Primenenie prirodnykh materialov v kachestve sorbentov dlya ochistki pochv ot neftyanogo zagryazneniya // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. – 2014. – № 6.

8. Sbornik metodik i instrukтивnyh materialov po opredeleniyu vrednyh veshchestv dlya kontrolya istochnikov zagryazneniya okruzhayushchej sredy. Krasnodar. 1996. CH. 56. S. 136–142

9. Vasilenko, YU. G. Kontrol' pokazatelej zagryaznennosti (nefteproduktami, zhirami i NPAV) prirodnyh ob"ektov s primeneniem konцентратомеров serii KN / YU. G. Vasilenko, A. M. Korikov, G. N. Ornackaya // Zashchita okruzhayushchej sredy

v neftegazovom komplekse. – 2013. – № 2. – S. 13-17. – EDN PVHXJT.

10. PND F 14.1.272-2012: Metodika (metod) izmerenij massovoj koncentracii nefteproduktov v probah stochnyh vod metodom IK-spektrofotometrii s primeneniem koncentratomerov serii KN.

11. Nizamov R.H. Ochistka neftezagryaznennyh vod sorbcionnymi materialami na osnove othodov valyal'no-vojlachnogo proizvodstva: dis. kand. tekhn. nauk – Kazan', 2011. – 183 s.

12. Tertyshnyj O.A. Poluchenie sorbentov karbonizaciej risovoj sheluhi dlya ochistki vodyot nefteproduktov / O.A. Tertyshnyj, E.V.

Tertyshnaya, D.V. Gura // Praci Odes'kogo politekhnichnogo universitetu. 2013. №3(42). S. 306-309.

13. Sidik S.M. Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal / S.M. Sidik, A.A. Jalil, S. Triwahyon, S.H. Adam, M.A.H. Satar, B.H. Hameed // Chemical Engineering Journal. 2012. №203. P. 9-18.

14. Sirotkina E. E. E. Materials for Adsorption Purification of Water from Petroleum and Oil Products / E. E. Sirotkina, L. YU. Novoselova // Chemistry for Sustainable Development. 2005. №13. P. 359-375

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ/ ABOUT THE AUTHORS

Коваленко (Шершнева) Анна Ильинична, магистрант, Кафедра фундаментальной и прикладной химии, Факультет наук о Земле, химии и техносферной безопасности, Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева, 414000, Астрахань, пл. Шаумяна, 1, kovalenko09.01@mail.ru

Джигола Людмила Александровна, канд. хим. наук, доцент, заведующий Кафедрой фундаментальной и прикладной химии, Факультет наук о Земле, химии и техносферной безопасности, Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева, 414000, Астрахань, пл. Шаумяна, 1, djegola@mail.ru

Anna I. Kovalenko (Shershneva), student of the Department fundamental and applied chemistry, Faculty of Geosciences, Chemistry and Technosphere Safety, Astrakhan Tatishchev State University, 1 Shahumyan square, Astrakhan, 414000

Lyudmila A. Dzhigola, the head of the Department fundamental and applied chemistry, Faculty of Geosciences, Chemistry and Technosphere Safety, Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Astrakhan Tatishchev State University, 1 Shahumyan square, Astrakhan, 414000