

Б. М. Абдель-Гадир (асп.)¹, В. О. Дряхлов (к.т.н., доц.)^{2а},
Г. Г. Ягафарова (д.т.н., проф., зав. каф.)¹, Г. М. Кузнецова (к.т.н., доц.)¹,
И. Р. Низамеев (к.х.н., доц.)^{2б}, Е. С. Нефедьев (д.х.н., проф.)^{2б}

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра прикладной экологии

450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: kafedra_ecologia@mail.ru

² Казанский национальный исследовательский технологический университет,

^а кафедра инженерной экологии, ^б кафедра физики

420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68; e-mail: kafedra_ecologia@mail.ru

B. M. Abdel'-Gadir¹, V. O. Driykhlov², G. G. Yagafarova¹,
G. M. Kuznetsova¹, I. R. Nizameev², E. S. Nefed'ev²

MODIFIED PLANT SORBENTS FOR WATER TREATMENT FROM OIL CONTAMINANTS

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; e-mail: kafedra_ecologia@mail.ru

² Kazan National Research Technological University

68, Karla Marksa Str., 420015, Kazan, Russia; e-mail: vladisloved@mail.ru

Отходы агропромышленного комплекса можно использовать для получения нефтяных сорбентов, однако перед применением необходимо повысить их сорбционные характеристики. Для повышения нефтеемкости сорбентов применяются различные методы модификации. В данной работе приведены результаты изменения сорбционных характеристик сырья из скорлупы арахиса (СА) после модификации. Модификацию СА проводили путем обработки 3%-ным раствором пероксида водорода при температуре 85 °С, в результате чего нефтеемкость сорбента повышается в среднем в 1.4 раза. Изменения в структуре поверхности сорбентов изучены методом атомно-силовой микроскопии. Степень кристалличности определяли с помощью рентгеноструктурного анализа. Об изменениях в элементном составе СА судили по содержанию азота, углерода и водорода, содержание которых определяли с помощью анализатора «Vario EL».

Ключевые слова: арахис; нефтепродукты; нефть; отход производства растительных масел; сорбент; химическая обработка

Vegetable wastes from the agribusiness can be used to obtain oil sorbents. However, before using, it is necessary to increase their sorption characteristics. To improve the oil-intensity of sorbents, various modification methods are used. This paper presents the results of studies of the sorption characteristics of raw materials from the peanut shell (OA) after modification. OA modification was carried out by treating with 3% hydrogen peroxide solution at a temperature of 85 °C. It has been established that when OA is modified with hydrogen peroxide, the oil capacity increases by an average of 1.4 times. Changes in the surface structure of the sorbents were studied by atomic force microscopy. The degree of crystallinity was determined using x-ray analysis. Changes in the elemental composition of OA were judged by the content of nitrogen, carbon and hydrogen, the content of which was determined using the analyzer «Vario EL».

Key words: chemical treatment; oil; peanut shell; petroleum products; sorbent; vegetable oil production waste

В Республике Чад (центральная Африка), начиная с 60-х годов прошлого века, интенсивно ведутся работы в сфере геологоразведки, а также добычи и переработки углеводородного сырья. Сегодня в стране известно шесть нефтегазоносных бассейнов (НГБ). Наиболее интенсивная добыча нефти и газа ведется на территории следующих НГБ: Доба, Бонгор, Чадакский и Досо.

По данным ^{1, 2} на территориях вышеназванных НГБ открыты и интенсивно эксплуатируются крупные месторождения: Миандум, Болобо, Нуа, Мундоли и другие.

Регионы с развитой нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленностью подвергаются огромной экологической нагрузке, что приводит к изменениям в экосистемах, а также ухудшению условий хозяйственной, в том числе сельскохозяйственной деятельности, связанных с загрязнением водных объектов и почвогрунтов. Наибольшее воздействие на природные объекты оказывают аварийные разливы нефти и нефтепродуктов ^{3, 4}.

В настоящее время в мировом сообществе стремительно развивается новое инновационное направление в области охраны окружающей среды - использование отходов дерево- и сельхозпереработки в качестве реагентов для извлечения поллютантов, в том числе нефтяных загрязнений, из водных объектов.

Широкое применение при решении экологических задач очистки водных объектов и грунтов нашли сорбционные материалы из отходов свекловичного жома, солодковых ростков, пшеничных отрубей, кокосовой скорлупы и др. ⁵⁻⁷.

Получение сорбентов из местных растительных материалов, являющихся отходом сельскохозяйственного производства, позволяет одновременно решить и проблему их утилизации ⁸.

Главным требованием, предъявляемым к материалам, сорбирующим углеводороды нефти, является наличие у них высокой пористой структуры с гидрофобной поверхностью. Нефтяные сорбенты должны обладать также высокой нефтеемкостью, флотиремостью (плавучестью), низким водопоглощением и высокой площадью поверхности ⁹.

Целью данной работы является исследование возможности использования в качестве сорбционного материала для нефти модифицированной скорлупы – отхода производства арахисового масла. Арахис (*Arachis hypogaea*) растение рода Арахис семейства Бобовые (*Fabaceae*), является одним из главных про-

дуктов в экономике Республики Чад. Климатические условия Республики позволяют выращивать данную культуру в больших объемах, что ведет к ежегодному накоплению немалого количества отходов.

Материалы методы исследования

В экспериментах использовали нефть НГБ Бонгор. С целью модификации скорлупу арахиса (СА), предварительно измельченную в лабораторной мельнице до размера фракции 1–2 мм, обрабатывали 3%-ным раствором пероксида водорода в соотношении сорбента к раствору, равном 1:3. Полученную смесь, выдерживали в течение 2-х ч при температуре 85 °С. После обработки сорбционный материал промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и высушивали при температуре 100 °С до постоянного веса.

Показатель нефтеемкости сорбентов анализировали по известной методике ⁹, его значение для немодифицированного сорбента на основе скорлупы арахиса составило 4.5 г/г, а для модифицированного образца – 6.1 г/г.

С целью интерпретации полученных экспериментальных данных проведены исследования образцов измельченной СА с размером фракции 1–8 мм методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеноструктурного анализа (РСА), элементного анализа (ЭА).

Поверхностные деформации в результате модификации образцов определяли методом АСМ с помощью зондового микроскопа марки «MultiMode V».

Исследования кристалличности проводили методом РСА с помощью дифрактометра марки «Rigaku Ultima IV».

Содержание азота, углерода и водорода в исследуемых образцах определяли с помощью анализатора марки «Vario EL». В анализаторе применяется высокотемпературное сжигание образцов с преобразованием элементов в газообразные продукты и последующим детектированием на ДТП-детекторе. Время анализа составляло 6 мин. Точность прибора составляет 0.1%. В качестве газа-носителя применялся He (99.995%). Результаты элементного анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты элементного анализа сорбентов на основе скорлупы арахиса

Сорбент	Содержание элементов, % мас.			
	N	C	H	O и другие элементы
Немодифицированный	1.68	45.53	7.19	45.60
Модифицированный	0.89	49.19	6.33	43.59

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований показывают, что нефтеемкость модифицированного сорбента в среднем повышается в 1,4 раза.

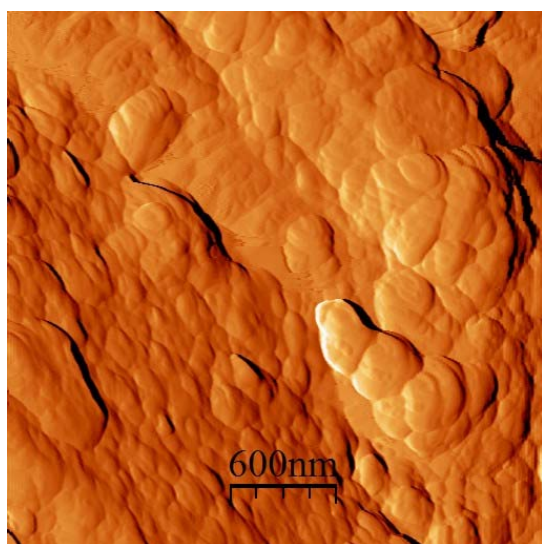
Установлено, что плавучесть модифицированного материала после 2-х часовой обработки повышается в 1,3 раза. Плавучесть сорбентов определена по методике ⁹, по разнице масс утонувшего и оставшегося на плаву сорбента в течение 12, 24, 36, 48 и 96 ч.

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают целесообразность выбранного способа химической модификации.

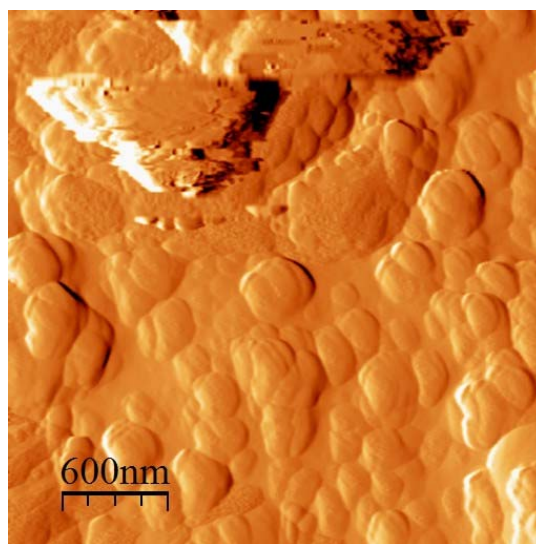
Топография поверхности исследуемых образцов представлена на рис. 1 и 2. В качестве основного топографического параметра, учитывалась высота поверхности в данной точке относительно базовой плоскости.

Таким образом, в результате обработки сорбента 3% раствором пероксида водорода явных деформаций поверхности скорлупы не

наблюдается, однако, данные гистограмм показывают, что шероховатость поверхности несколько увеличивается. Наибольшая высота поверхности исходного образца относительно базовой плоскости составляет 50–800 нм с максимумом значения 250 и 650 нм (рис. 2а), что в данном случае условно можно принять за шероховатость поверхности. В то же время, шероховатость поверхности модифицированного образца составляет 200–1700 нм с максимумом значения 500 нм (рис. 2б), при этом количество максимальных выступов увеличивается до 12000. Данное обстоятельство, по всей видимости, связано с протеканием в ходе реагентной модификации процессов травления поверхности СА, которые способствуют увеличению шероховатости используемых сорбционных материалов. Более развитая поверхность обладает более высокими сорбционными характеристиками, в связи с чем наблюдается вышеобозначенное повышение нефтеемкости.



а



б

Рис. 1. Поверхность сорбентов на основе скорлупы арахиса: а – немодифицированный; б – модифицированный

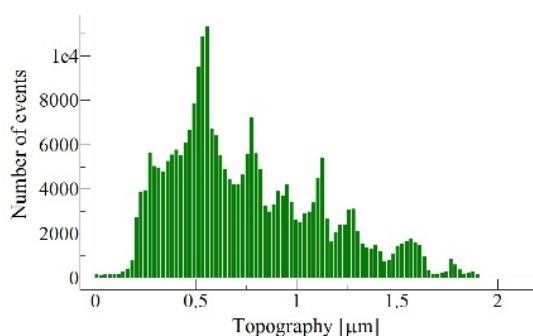
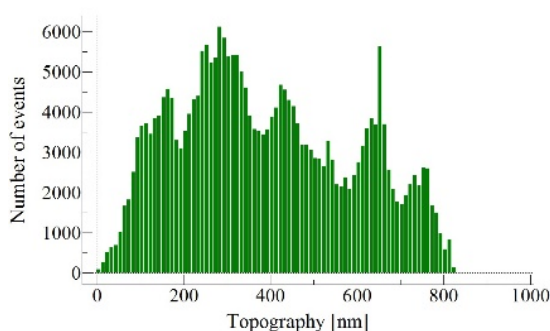


Рис. 2. Топография поверхности сорбентов на основе скорлупы арахиса: а – немодифицированный, б – модифицированный

Одной из важных характеристик полимерных материалов, используемых в массообменных процессах, является степень кристалличности, обуславливающая объёмное соотношение кристаллической фазы образца ко всему объёму. Результаты исследований модифицированных и не модифицированных образцов показали, что степень кристалличности сорбентов в результате химической обработки увеличивается с 0.11 до 0.14. Более упорядоченная структура поверхности сорбционного материала приводит к повышению его нефтеёмкости.

Ожидаемым результатом воздействия химических реагентов на вещество является изменение его химической структуры.

Результаты исследования показывают, что в результате модификации скорлупы арахиса 3%-ным раствором H_2O_2 происходит снижение содержания в его составе азота на 0.8%, водорода на 0.9%, а содержание углерода увеличивается на 4%. По-видимому, в результате химической обработки пероксидом водорода происходит вымывание из образцов азотсодер-

жащих веществ, характерных для данного сорбционного материала и протекают окислительные процессы.

Таким образом, модификация сорбента на основе скорлупы арахиса 3%-ным раствором пероксида водорода приводит к повышению сорбционных характеристик в среднем в 1.4 раза.

На основании анализа данных инструментальных методов выявлено, что в результате модификации повышается шероховатость поверхности, что, очевидно, и приводит к увеличению нефтеёмкости. Небольшое увеличение степени кристалличности также подтверждает структурную реструктуризацию сорбента после воздействия реагента. Кроме этого, необходимо отметить изменения, происходящие в элементном составе сорбента после модификации: снижение содержания азота, водорода и кислорода, а также повышение содержания углерода, что свидетельствует о вымывании из образцов в процессе модификации азотсодержащих веществ и протекании окислительных процессов.

Литература

1. U.S. Energy Information Administration // technically recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources Chad // September, 2015.— 44 p.
2. Tchad Oil Transportation Company S.A. (TOTCO) // Projet de Developpement Tchad-Cameroun, Projet d'Exportation Tchadien.— 2010.— №28.— 2010.— 90 p.
3. Ягафарова Г. Г., Валиахметова Ю.А., Леонтьева С.В., Сафаров А.Х. Очистка водных объектов от экотоксикантов.— Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018.— 266 с.
4. Шахова Ф.А., Ягафарова Г.Г., Мухамадеева А.И. Воздействие на окружающую среду технологических процессов нефтегазовой отрасли.— Уфа: Изд-во Нефтегазовое дело, 2012.— 442 с.
5. Шайхиев И.Г., Санатуллово З.Т., Шайхиева К.И., Свергузова С.В. Шерсть и отходы ее переработки в качестве сорбционных материалов. 2. Органических соединений // Вестник технологического университета.— 2018.— Т.21, №3.— С.103-109.
6. Шайхиев И.Г., Низамов Р.Х., Шмыков А.И. Изучение отходов переработки шерсти в качестве сорбентов нефтепродуктов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.— 2008.— №3.— С.9-12.
7. Броварова О.В., Кочева Л.С., Карманов А.П., Шуктомова И.И., Рачкова Н.Г. Исследование физико-химических свойств сорбентов на основе растительного сырья // Известия вузов. Лесной журнал.— 2004.— №4.— С.113-122.
8. Абдель-Гадир Б.М., Давлетбакова Ф.Ф., Ягафа-

References

1. U.S. Energy Information Administration // Technically recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources Chad // September 2015.— 44 p.
2. Tchad Oil Transportation Company S.A. (TOTCO) // Projet de Developpement Tchad-Cameroun, Projet d'Exportation Tchadien // 2010, no.28, P.90.
3. Iagafarova G. G., Valiakhmetova Yu.A., Leont'eva S.V., Safarov A.Kh. *Ochistka vodnykh ob'ektov ot ekotoksikantov* [Cleaning of water bodies from ecotoxicants] Ufa, UGNTU Publ., 2018, 266 p.
4. Shakhova F.A., Yagafarova G.G., Mukhamadeeva A.I. *Vozdeystvie na okruzhayushchuyu sredu tekhnologicheskikh protsessov neftegazovoy otrasli* [Environmental impact of technological processes in the oil and gas industry]. Ufa, Neftegazovoe delo Publ., 2012, 442 p.
5. Shaikhiev I.G., Sanatullova Z.T., Shaikhieva K.I., Sverguzova S.V. *Sherst' i otkhody ee pererabotki v kachestve sorbtsionnykh materialov. 2. Organicheskikh soedinenii* [Wool and waste of its processing as sorption materials. 2. Organic compounds]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the University of Technology], 2018, vol.21, no.3, pp.103-109.
6. Shaikhiev I.G., Nizamov R.Kh., Shmykov A.I. *Izuchenie otkhodov pererabotki shersti v kachestve sorbentov nefteproduktov* [The study of waste wool processing as sorbents of petroleum products]. *Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse* [Environmental protection in the oil and gas complex], 2008, no.3, pp.9-12.

- рова Г.Г., Кузнецова Г.М. Исследование оболочек арахиса в качестве сорбента для очистки воды и сточных вод от нефти и нефтепродуктов // Матер. V Междунар. научно-практ. конф. «Управление социально-экономическими системами: теория, методология, практика». – Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2018. – С.283-286.
9. Каменьщиков Ф.А., Богомольнин Е.И. Нефтяные сорбенты. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 268 с.
 7. Brovarova O.V., Kocheva L.S., Karmanov A.P., Shuktomova I.I., Rachkova N.G. *Issledovanie fiziko-khimicheskikh svoistv sorbentov na osnove rastitel'nogo syr'ya* [Study of the physicochemical properties of sorbents based on vegetable raw materials]. *Izvestiya vuzov. Lesnoi zhurnal* [News of universities. Forest Journal], 2004, no.4, pp.113-122.
 8. Abdel'-Gadir B.M., Davletbakova F.F., Iagafarova G.G., Kuznetsova G.M. *Issledovanie obolochki arakhisa v kachestve sorbenta dlya ochistki vody i stochnykh vod ot nefti i nefteproduktov* [The study of peanut shell as a sorbent for the purification of water and wastewater from oil and oil products]. *Mater. V Mezhdunar. nauchno-prakt. konf. «Upravlenie sotsial'no-ekonomicheskimi sistemami: teoriya, metodologiya, praktika»* [Proc. of the V Int. Sci. and Pract. Conf. «Management of socio-economic systems: theory, methodology, practice»]. Penza, Nauka i prosveschenie Publ., 2018, pp.283-286.
 9. Kamen'shchikov F.A., Bogomol'nin E.I. *Neftianye sorbenty* [Oil sorbents]. Moscow-Izhevsk, NITs «Reguliarnaya i khaoticheskaya dinamika» Publ., 2005, 268 p.