

Химическая ТЕХНОЛОГИЯ

14
2019

Производственный, научно-технический, информационно-аналитический и учебно-методический журнал

Орган Научного совета РАН по химической технологии

Рекомендован ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук

Журнал переводится на английский язык и выпускается издательством "Pleiades Publishing, Ltd." в виде приложений к журналу "Theoretical Foundations of Chemical Engineering", распространение которого осуществляет издательство "Springer".

Переводная версия журнала входит в международные реферативные базы данных систем цитирования (индексирования): Academic OneFile, Academic Search, ChemWeb, Chemical Abstracts Service (CAS), Computing and Technology, Current Contents/Engineering, EBSCO, EI-Compendex, GeoRef, Google Scholar, INIS Atomindex, INSPEC, Journal Citation Reports/Science Edition, OCLC, SCImago, SCOPUS, Science Citation Index Expanded.

Русскоязычная версия журнала включена в базу Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science.



Том 20

Издается с января 2000 г.

СОДЕРЖАНИЕ

- Гончарук В.К., Масленникова И.Г.** Влияние метафосфата лития на формирование стекол и стеклокерамики во фторцирконатных системах 642
- Волков Д.А., Чириков А.Ю., Буравлев И.Ю., Перфильев А.В., Ярусова С.Б., Юдаков А.А.** Газофазная тонкослойная гидрофобизация алюмосиликатов в газовой среде углеводородов . . 647
- Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Вялый И.Е., Егоркин В.С., Гнеденков С.В.** Особенности развития коррозии сварного соединения алюминиевого сплава 1579 в 0,5 М растворе NaCl 652
- Гордиенко П.С., Пашнина Е.В., Ярусова С.Б., Иванников С.И., Жевтун И.Г., Зарубина Н.В.** Комплексная переработка ильменитового концентрата 657
- Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Охлопкова А.А., Данилова С.Н., Силантьев В.Е., Буравлев И.Ю., Жевтун И.Г., Достовалов Д.В., Пашнина Е.В.** Влияние условий синтеза на особенности формирования силикатов кальция в различных многокомпонентных системах 661
- Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А.** Разработка нового метода получения соединений титана из ильменитового минерального сырья 666
- Иванников С.И., Железнов В.В., Кустов В.Н., Темченко В.В., Соловьев Д.Б.** Определение природного урана в растворах с использованием методов гамма-спектрометрии и нейтронно-активационного анализа с ампульным калифорнийским источником нейтронов 672
- Земскова Л.А., Войт А.В., Николенко Ю.М., Баринов Н.Н.** Модификация углеродного волокна оксидами/гидроксидами переходных металлов как основа создания новых электродных материалов 677
- Гончарук В.К., Осуховский В.Э., Масленникова И.Г., Мищенко М.Н., Нагаева М.В.** Зависимость прочности соединения стекло—металл от режимов изготовления стекломаталлокомпозиата 683
- Подгорбунский А.Б., Имшинецкий И.М., Машталяр Д.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В.** Формирование методом плазменного электролитического оксидирования на сплаве магния биоактивных покрытий, содержащих гидроксиапатит . . 687
- Колзунова Л.Г.** Особенности баромембранной очистки и концентрирования экстрактов арабиногалактана 692
- Панасенко А.Е., Квач А.А., Ткаченко И.А.** Получение структурированных магнитоактивных сорбентов на основе оксидов кремния и железа 700

Газофазная тонкослойная гидрофобизация алюмосиликатов в газовой среде углеводородов

Д.А. Волков¹; А.Ю. Чириков¹; И.Ю. Буравлев^{1, 2*}, канд. хим. наук; А.В. Перфильев^{1, 3}, канд. хим. наук; С.Б. Ярусова^{1, 3}, канд. хим. наук; А.А. Юдаков^{1, 2}, д-р техн. наук

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690022, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, 690091, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток, 690014, Россия

*E-mail: buravlev.i@gmail.com

DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-14-647-651

Поступила в редакцию 5.04.2019

После доработки 12.04.2019

Принята к публикации 15.04.2019

Рассматривается модифицирование неорганических природных алюмосиликатов методом химико-термической тонкослойной газофазной гидрофобизации при высоко- (500–550 °С) и низкотемпературных (350–400 °С) режимах обработки, отличающихся механизмом формирования покрытия на поверхности: каталитический крекинг и конденсация из газовой фазы. По предложенной методике получены модифицированные формы высокогидрофобных нефтесорбентов с высокими нефтеемкостными характеристиками и параметрами гидрофобности, оцененными в модельных водных системах, содержащих нефтепродукты.

Ключевые слова: гидрофобизация, сорбент, нефтесорбент, перлит, керамзит.

Введение

В последние десятилетия актуализируется проблема разработки и применения средств и технологий очистки вод от органических загрязнителей. К одному из наиболее экономичных и перспективных способов решения этих задач относится применение гидрофобных (ГФ) материалов с поверхностью, модифицированной неполярными углеводородами методом химико-термической гидрофобизации (ХТГ). Способ модифицирования материалов методом ХТГ заключается в создании искусственной гидрофобности за счет нанесения тонкослойного органического модификатора на предварительно увеличенную площадь активной

для адсорбции нефтепродуктов (НП) поверхности в результате вспучивания сорбента при его термообработке. Объемная гидрофобизация крупнозернистых пористых материалов открывает возможность практического использования как способности их не смачиваться водой, так и способности к активному смачиванию органическими жидкостями [1]. Сорбенты этой группы востребованы в области охраны окружающей природной среды и могут быть использованы для очистки от углеводородов сточных вод промышленных предприятий, нефтебаз, АЗС, нефтедобывающих платформ, нефтесодержащих трюмных и балластных вод с судов [2–8].

ХТГ-модифицирование сопряжено с рядом технологических проблем и недостатков, к числу которых относятся:

- 1) формирование в системе требуемых температуры и давления для достижения оптимальных условий испарения гидрофобизатора;
- 2) неоднородность свойств получаемых сорбентов из-за избыточной гидрофобизации внешних слоев при недостаточной для внутренних;
- 3) механическая деструкция материалов в потоке теплоносителя;
- 4) повышенные требования к реактору из-за опасности воспламенения паров гидрофобизатора в реакторе с неконтролируемым ростом давления.

В настоящей работе проведены исследования особенностей гидрофобизации алюмосиликатных сорбентов и представлены новые высокогидрофоб-

ные модификации вспученных природных алюмосиликатов с изученными параметрами гидрофобности при их контакте с водными растворами.

Методика эксперимента

В качестве нефтесорбционных систем для очистки вод были использованы и исследованы гидрофобно-модифицированные адсорбенты на основе природных алюмосиликатов, полученные на опытно-промышленной установке Института химии ДВО РАН (рисунок).

В качестве алюмосиликатов использовались фракции керамзита 5–20 мм различной плотности (300 и 700 кг/м³) и вспученного перлита 0,1–3 мм. В качестве углеводородного компонента использовали дизельное топливо и дистиллятное машинное масло, также был опробован топочный мазут. Расчетное количество гидрофобизатора вводилось в камеру с предварительно просушенным и разогретым до заданной температуры сорбентом на расположенный в верхней части камеры массивный испаритель. Параметры и характеристики высокотемпературного (ВГФ) и низкотемпературного (НГФ) режимов гидрофобизации представлены в табл. 1.

Водопоглощение образцов определялось по ГОСТ 8269.0–97 [9].

Нефтеемкость образцов определялась по методике [10]. Образец известной массы помещали в испытательный контейнер, заполненный НП (дизельным топливом). Толщина слоя НП превышала толщину слоя тестируемого образца. Через 15 мин образец извлекали, давали стечь излишкам дизельного топлива в течение 30 с и определяли массу поглощенного вещества. Нефтеемкость (г/г) определяли гравиметрически по разности масс исходного и насыщенного НП адсорбента.

Модельные системы, имитирующие разлив НП на поверхности воды, получали путем нанесения известного количества НП (дизельное топливо) на поверхность воды. Затем на пятно НП равномерно наносился слой адсорбента определенной массы и выдерживался в таком виде до полного насыщения адсорбента НП.

Исходную и остаточную концентрации НП в воде определяли методом ИК-спектрофотометрии с использованием концентромера КН-3 (ПЭП «Сибэкоприбор», Россия) по стандартной методике [11].

Степень очистки воды в результате процесса адсорбции (степень извлечения НП из воды) оценивали по формуле

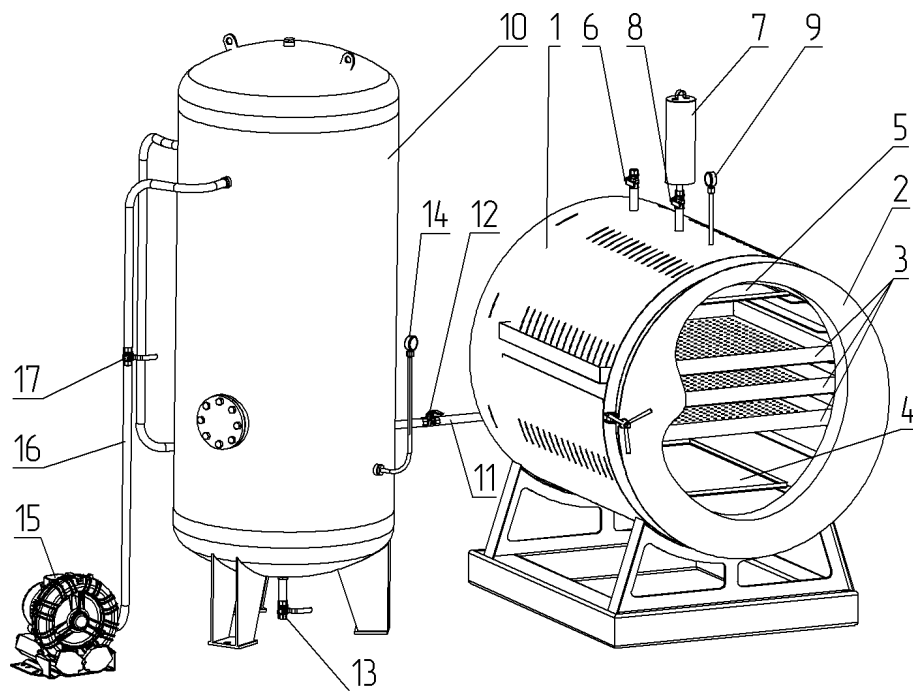
$$S = \frac{C_{\text{НП}}^{\text{исх}} - C_{\text{НП}}^{\text{ост}}}{C_{\text{НП}}^{\text{исх}}} \cdot 100,$$

где S — степень очистки, %; $C_{\text{НП}}^{\text{исх}}$ — исходная концентрация НП, мг/л; $C_{\text{НП}}^{\text{ост}}$ — остаточная концентрация НП, мг/л;

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Среда и режим прогрева алюмосиликатов перед ГФ-модифицированием

Для формирования качественных пленок при ГФ-модифицировании необходимо удаление остаточной влаги из пор алюмосиликата его глубоким прогревом. В процессе нагрева температура помещенного внутрь материала T_1 и температура стенок рабочей



Опытно-промышленная установка модифицирования материалов методом газовой гидрофобизации (ОПУ ГФ):

1 — камера гидрофобизации; 2 — крышка камеры гидрофобизации; 3 — перфорированные поддоны; 4 — испаритель для воды; 5 — испаритель для гидрофобизатора; 6 — патрубок отвода пара с запорным клапаном; 7 — устройство подачи гидрофобизатора; 8 — клапан; 9 — мановакуумметр; 10 — вакуумный ресивер; 11 — трубопровод; 12 — запорный клапан трубопровода; 13 — патрубок для сброса конденсата с запорным клапаном; 14 — вакуумметр; 15 — вакуумный насос; 16 — трубопровод; 17 — запорный клапан трубопровода

Таблица 1. Параметры и характеристики высоко- и низкотемпературного режимов гидрофобизации

Параметр процесса	Тип гидрофобизации	
	ВГФ	НГФ
$t_{\text{пр.нагр.}}, t_{\text{гф}}$	500—550 °С	350—400 °С
Механизм гидрофобизации	Химический (каталитический крекинг на пористой поверхности)	Физический (конденсация на пористой поверхности)
Среда предварительного нагрева, °С	Перегретый водяной пар	
Вакуумирование камеры, кПа	10—20	
Время полного испарения гидрофобизатора, мин	20	
Давление в камере при полном испарении, кПа	70—90	25—40
Принудительный подъем давления после полного испарения, кПа	—	До 70—90
Гидрофобизатор	Тяжелые и среднестиллятные нефтепродукты ($t_{\text{кип}} = 200—500$ °С)	Тяжелые дистиллятные нефтепродукты ($t_{\text{кип}} = 300—500$ °С)
Температура камеры при разгерметизации, °С	Ниже 150	
Устойчивость ГФ-слоя	Высокая	Средняя
Энергоемкость	Высокая	Средняя (меньше на 30%)
Эффективность ГФ-обработки	Высокая	Средняя
Требования к качеству сырья (по параметру увлажненности)	Низкие	Высокие
Гидрофобные свойства сразу	Слабые	Средние
Гидрофобные свойства после выдержки	Высокие	Не изменяется

Примечание: $t_{\text{пр.нагр}}$ — температура предварительного нагрева сорбента в рабочей камере; $t_{\text{гф}}$ — температура гидрофобизации.

камеры T_2 без принудительного конвекционного теплообмена могут существенно различаться. Так, например, в условиях эксплуатации ОПУ ГФ при 0,5 ч прогрева по достижению режимной температуры имеет место разница температур: $T_2 - T_1 \approx 100$ °С; при 3—5 ч прогрева: $T_2 - T_1 \approx 50$ °С. В отсутствие конвекции теплоносителя уравновесить температуры невозможно, поэтому $T_1 < T_2$. Использование в качестве теплоносителя атмосферы перегретого водяного пара (за счет его высокой теплоемкости и теплопроводности) обеспечивает более эффективную теплопередачу между нагреваемыми стенками камеры и обрабатываемым материалом, что позволяет снизить удельный расход тепловой энергии и длительность процесса прогрева. Задача выбора подходящего режима прогрева для НГФ предполагает минимальную температуру эффективной сушки сорбента, а для ВГФ — максимальную температуру сорбента при минимальной разнице температур стенок камеры и сорбента. Сильный прогрев сорбента при НГФ нецелесообразен, поскольку перегрев в дальнейшем будет препятствовать конденсации паров гидрофобизатора в порах обрабатываемого материала. Превышение температуры гидрофобизируемого материала значения температуры кипения гидрофобизатора в условиях разрежения препятст-

вует образованию пленки НП из-за невозможности его конденсации. Поэтому для НГФ оптимален режим прогрева, при котором температура обрабатываемого материала выше температуры кипения воды и ниже температуры кипения гидрофобизатора. Таким образом, для НГФ оптимальная температура лежит в диапазоне 350—400 °С, а для ВГФ оптимален прогрев сорбента до температуры 500 ± 20 °С.

Технологические параметры процесса ГФ-модифицирования

После подключения к ресиверу камеры во время выпуска пара происходит понижение давления до уровня 10—15 кПа. Процесс сопровождается некоторым охлаждением сорбента за счет потери энергии вследствие испарения остаточной влаги (идет процесс сушки перегретым паром). T_1 снижается, $T_2 = \text{const}$. Материал-гидрофобизатор вводится порционно через питатель в вакуумированную до 10—20 кПа рабочую камеру. В отсутствие теплоносителя вводимый в камеру гидрофобизатор разогревается и переходит в состояние газовой фазы при контакте с испарителем и стенками рабочей камеры (T_2), куда он направляется питателем. Камера заполняется парами гидрофобизатора, происходит небольшой рост давления.

Режим высокотемпературной гидрофобизации

При ВГФ полнота испарения достигается через 20 мин, после чего давление в камере продолжает расти за счет процесса каталитического крекинга, протекающего на поверхности разогретого алюмосиликата. Пары контактируют с раскаленным алюмосиликатом, идет процесс термического разложения длинных углеводородных цепочек молекул гидрофобизатора с образованием непредельных углеводородных соединений переменного состава, обладающих низкой летучестью и высокой адгезией. Процесс сопровождается увеличением количества молекул и выделением легких газов, которые обеспечивают рост давления в системе до 70–90 кПа. Поверхность сорбента приобретает темно-коричневую окраску. После охлаждения до 120 °С ($P_{\text{ост}} = 30\text{--}40$ кПа) в камеру напускается воздух. Полученный сорбент (керамзит) обладает слабыми гидрофобными свойствами (смачивается водой), однако через несколько дней хранения на воздухе его водоотталкивающие свойства значительно увеличиваются.

Режим низкотемпературной гидрофобизации

После достижения полного испарения при режиме НГФ давление стабилизируется либо незначительно снижается за счет конденсации гидрофобизатора в мертвых объемах рабочей камеры. При НГФ гидрофобизатор за счет температуры и разряжения в системе находится в газовой фазе. Далее после полного испарения НП на режиме НГФ осуществляется принудительный подъем давления введением расчетного количества воды на верхний испаритель, что благоприятствует конденсации паров гидрофобизатора на обрабатываемом сорбенте. При этом конденсация парогазовой среды идет на наименее разогретых зонах. Формирование гидрофобной пленки из газовой фазы протекает в естественных условиях при плавном остывании печи.

Материал-гидрофобизатор

ВГФ допускает применение в качестве гидрофобизатора как тяжелых, так и среднестиллятных НП, что открывает возможность применять при ВГФ дизельное топливо. Для НГФ оптимальны тяжелые дистиллятные нефтепродукты: вакуумный газойль, печное топливо, технические масла (в том числе отработанные), парафин. Допустимо также использование топочного мазута, однако его требуется большее количество, кроме того мазут сильно загрязняет рабочую камеру. Использование при НГФ среднестиллятных НП приводит к получению продукта со слабыми гидрофобными свойствами, дополни-

тельно к этому готовый продукт имеет сильный запах НП.

Характеристики гидрофобных сорбентов

Характеристики исходного сырья и полученных гидрофобизированных сорбентов представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики исходного сырья и гидрофобных сорбентов

Образец, режим обработки	Нефтеемкость, г/г	Водопоглощение, %	Степень очистки, %
К-300-исх	0,14	25,8	—
К-300-нт	0,15	11,3	99,4—99,6
К-300-вт	0,16	5,8	99,6—99,7
К-700-исх	0,087	19,1	—
К-700-нт	0,077	2,8	—
К-700-вт	0,063	4,6	—
П-исх	2,09	434	39,5—50,4
П-нт	1,76	301	99,5—99,6
П-вт	2,39	172	99,5—99,6

Примечание: прочерк — измерения не проводились.

Результаты адсорбции НП с поверхности воды в статических условиях представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты адсорбции НП с поверхности воды в статических условиях

Образец	Время контакта, мин	$C_{\text{НП}}^{\text{исх}}$, мг/л	$C_{\text{НП}}^{\text{ост}}$, мг/л
К-300-нт	5	310,00 ± 31,00	2,48±0,62
	15		2,01±0,50
	30		1,55±0,39
К-300-вт	5		5,30±1,33
	15		3,57±0,89
	30		0,90±0,23
П-исх	5		216,95±21,70
	15		186,80±18,68
	30		170,74±17,07
П-нт	5		132,26±13,23
	15		2,20±0,55
	30		1,42±0,14
П-вт	5	2,22±0,56	
	15	2,05±0,51	
	30	1,49±0,15	

Полученные гидрофобные сорбенты (см. табл. 2 и табл. 3) демонстрируют широкий диапазон значений водопоглощения и нефтеемкости, при этом степень очистки воды от НП может достигать 99,7%. Нефтеемкость гидрофобизированного перлита зна-

чительно превышает значения нефтеемкости гидрофобизированных керамзитов, но даже в гидрофобизированном состоянии сорбент на основе перлита несравнимо уступает керамзитам по показателю водопоглощения. Наибольшей нефтеемкостью и степенью очистки при наименьшем водопоглощении обладает перлит, гидрофобизированный на режиме высокотемпературной обработки. Использование на практике керамзитов высокой плотности нецелесообразно из-за избыточного удельного веса, препятствующего их нахождению на поверхности воды, а также низкой нефтеемкости. Из этого следует, что для удаления загрязнений НП с поверхности водных сред рекомендуется использовать гидрофобизированный керамзит низкой плотности, обработанный по НГФ- или ВГФ-схеме, либо перлит, подвергнутый ВГФ-обработке; НГФ-обработка перлита не эффективна.

Заключение

Рассмотрен процесс модифицирования неорганических природных алюмосиликатов методом химико-термической тонкослойной газофазной гидрофобизации. Изучено влияние режимов обработки на сорбционные характеристики гидрофобных сорбентов. Представлены результаты испытания полученных гидрофобных материалов в случае их применения для извлечения нефтепродуктов с поверхности водных сред. Рассмотрены аппаратное оформление, режимные параметры и некоторые аспекты практического получения сорбентов на опытно-промышленной установке химико-термического гидрофобного модифицирования. Полученные сорбенты способны обеспечить высокую степень очистки (до 99,7%) воды от поверхностных загрязнений нефтепродуктами.

Результаты проведенной работы открывают перспективы расширения номенклатуры регенерируемых сорбентов нефти на основе природных пористых алюмосиликатных материалов с повышением качества их гидрофобного покрытия, удешевления

вследствие сокращения расхода гидрофобизатора и уменьшения вредного воздействия на окружающую природную среду при их производстве.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0265-2019-0002.

В работе использовано оборудование ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юдаков А.А., Зубец В.Н. Теория и практика получения и применения гидрофобных материалов. Владивосток: Дальнаука, 1998. 182 с.
2. Патент 2681017 РФ. МПК В01J 20/32, С04В20/10, С04В41/45. Способ получения гидрофобных материалов / О.Н. Шыбульская, Т.В. Ксеник, А.А. Юдаков, А.А. Кисель, Д.А. Волков. Заявл. 12.03.2018; Оpubл. 01.03.2019. Бюл. № 7.
3. Патент 2064463 РФ. С04В20/10. Способ гидрофобизации поверхности дисперсных материалов / В.И. Судаков, Н.И. Ярмолинская, А.В. Судаков, А.С. Латкин. Заявл. 05.08.1992; Оpubл. 27.07.1996.
4. Патент 2340393 РФ. В01J20/32. Способ получения сорбентов для жидких углеводородов / Г.В. Шведчиков. Заявл. 31.07.2006; Оpubл. 10.12.2008.
5. Патент 2544699 РФ. Устройство для гидрофобизации порошкообразных материалов / М.А. Чернов, Ю.В. Замахаев, Г.Г. Колосов, Л.И. Гилева, Н.З. Сагитова. Заявл. 02.09.2013; Оpubл. 20.03.2015 Бюл. № 8.
6. 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.
7. Arefieva O.D., Perfilev A.V., Nazarkina A.V., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Kondratyeva A.A. Using modified perlites to treat mine water of abandoned coal mines in Partizansk city, Primorskiy Krai // Advanced Materials Research. 2013. P. 726—731.
8. Perfilev A.V., Ksenik T.V., Yudakov A.A. The research of adsorptive characteristics of expanded hydrophobic aluminosilicates // 5th Baltic Conference on Silicate Materials, 23—25 May 2011, Riga: Book of abstracts. Riga: RTU Publishing House, 2011. P. 23—24.
9. ГОСТ 8269.0—97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний.
10. ASTM F 726: 2012 Test method for sorbent performance of adsorbents for use on crude oil and related spills.
11. ФР. 1.31.2008.04409. Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в сточных водах методом ИК-спектрофотометрии. Новосибирск, 2012. 22 с.