



Contents lists available at ScienceCite

Actual problems of applied sciences Journal World
International Conference

journal homepage: <http://scopuseu.com/scopus/index.php/appsciences/index>

OEAPS Inc.

Actual
problems of
applied
sciences
Journal World
10, 2018

Исследование процесса получения сорбентов из бентонитовых глин с использованием техногенных отходов

Усербаева Б.А., Тлеуова С.Т., Тлеуов А.С., Арыстанова С.Д.*

Южно – Казахстанский Государственный Университет им. М.Ауэзова, Казахстан

ARTICLE INFO

Article history:

Received 02 December 2018

Accepted 06 December 2018

Available online 07 December 2018

JEL classifications: No

УДК

Keywords:

вспучиваемость,
нефтяной шлам,
алюмосиликатные сорбенты,
термодинамическое
моделирование,
равновесное распределение,
кинетические закономерности

ABSTRACT

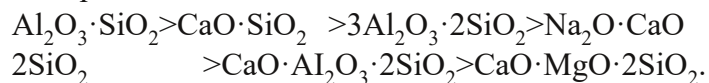
Для изучения многофункциональных сорбционных свойств местных бентонитовых глин проведены физико – химические исследования химических, минералогических и фазовых особенностей Дарбазинских глин и вспучивающей добавки нефтяных шламов. Физико – химическими исследованиями установлены содержания минералогической и органической части нефтешламов. В результате установлено, что в органической части преобладают парафинно – нафтеновые и ароматические соединения, а в минеральной части преобладают соединения кремния, кальция, алюминия и железа. Проведенные исследования метода модифицирования местных бентонитов кислотной и термической обработкой, которые активируют сорбционные свойства, за счет катионного обмена исходных элементов монтмориллонитовых минералов. Методом термопрограммированного восстановления и десорбции водорода установлены области поглощения при 350°C, 650°C и десорбции при 433°C. Термодинамическими исследованиями расчета энергии Гиббса возможных реакций синтеза минералов сорбентов с добавкой нефтешлама установлено, что наибольшей термодинамической вероятностью характеризуется синтез минералов в присутствии C_6H_6 , а наименьшей – в присутствии CH_4 .

© 2018 The Author. Published by OEAPS Inc. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

*Corresponding author. E-mail address: jasiko@mail.ru

Peer-reviewed Publication DOI CROSS REF doi:

Углеводороды по показателям расчета энергии Гиббса образуют ряд: $\text{CH}_4 > \text{C}_6\text{H}_6\text{O} > \text{C}_6\text{H}_6$. В присутствии C_6H_6 вероятность синтеза возрастает в следующем ряду минералов:



Физико – механические показатели активированных бентонитовых глин с добавкой нефтяного шлама 10 – 30% на много выше показателей чем бентонитовых глин Дарбазинского месторождения

На процесс образования пористой структуры сорбентов, а также на их вспучивание влияют химический, минералогический и гранулометрический составы бентонитовых глинистых пород.

Исследование пористости материалов вспучиванием размягченной массы изнутри газообразной фазы, содержащейся в шихте или искусственно введенной в нее имеет особое значение при разработке теоретических основ эффективных технологии производства сорбентов.

Исследованиями А. Жукова, В. Сисктор, в составе газовой фазы пор вспученных образцов обнаружены CO_2 , H_2O , O_2 , SO_2 , N_2 , CO , H_2 , CH_4 . По мнению этих авторов образование газообразных соединений обуславливается диссоциацией карбонатов, восстановлением оксидов железа, разложением сульфатов, воды, минералов и примесей. Причем количественные показатели по формированию компонентов газовой фазы имеют большой разброс и свидетельствуют о необходимости продолжения исследований в этой области.

В этой связи нами для определения состава газовой фазы, количественного распределения элементов рассмотрены характерные реакции образования алюмосиликатных соединений в присутствии углеводородных компонентов соответствующих нефтяным шламам.

Применительно к разрабатываемой технологии представляет интерес определение условия образования алюмосиликатных минералов, сорбентов с использованием в качестве основного глинистого компонента Дарбазинских бентонитовых глин. Дарбазинская глина относится к первой группе и является хорошо вспучивающим сырьем, позволяющим получать образцы сорбента с кажущейся плотностью в куске в пределах 0,2-0,5 г/см³ с коэффициентом вспучивания свыше 3 - 4,5. (табл. 1)

Таблица 1. Химический состав глин, (масс.%)

Наименование проб	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	S	Na ₂ O	K ₂ O	ппп
Дарбазинская глина	59,0	17,29	7,76	0,75	1,19	3,0	1,85	-	-	9,1

Физико – химическими методами анализа установлены фазовые спектрометрические и термографические характеристики исходных глинистых составляющих и вспучивающей добавки – нефтяного шлама.

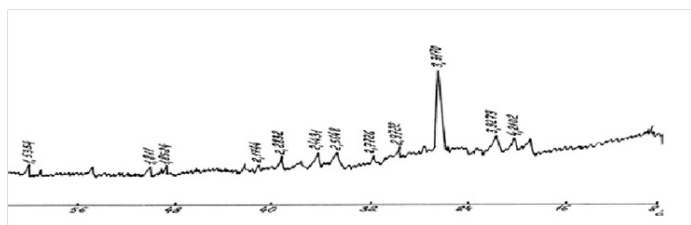
Рентгенофазовый анализ Дарбазинской глин показал, что основными характерными фазами глин являются кальциевые полевые шпаты с $d = 4,21, 4,17\text{\AA}$ и калиевые полевые шпаты с $d = 4,31; 3,31; 3,08; 2,99; 2,97\text{\AA}$. (рис. 1).

Производственная деятельность нефтеперерабатывающих предприятий неизбежно оказывает техногенное воздействие на природную среду. Наиболее опасным загрязнителем всех компонентов природной среды – поверхностных и подземных вод, почвенно-растительного покрова, атмосферного воздуха – является нефтесодержащие отходы – нефтяные шламы.

Нефтешламы на нефтеперерабатывающих заводах образуется в процессе переработки нефти и очистки сточных вод, представляют собой смесь осадков и эмульсий, задержанных на очистных сооружениях – песколоушках, нефтеловушках, радиальных отстойниках, флотаторах и вторичных

радиальных отстойниках. По токсичности нефтешламы являются промышленными отходами третьего класса.

Основное количество шламов приходится на флотаторы (35-45%) и нефтеловушки (25-30%). Шламы представляют собой тяжелые нефтяные остатки, содержащие в среднем (по массе) 56-75% нефтепродуктов, 30-85% воды, 1,3 – 46 % твердых примесей их выход примерно составляет 0,007 г. на 1т перерабатываемой нефти.



Дарбазинская глина

Рисунок 1. Рентгенограмма глины

Основными компонентами нефтешламов являются нефть, нефтепродукты, загрязненные химреагентами, минерализованная вода и твердые взвешенные вещества различного происхождения. Анализ представленной пробы нефтешлама показал, что содержание нефтепродуктов в верхних слоях нефтешламов примерно одинаково, кроме поверхностного слоя, обогащенного плавающей нефтью, составляет в среднем 8,1%.

Запасы нефтепродуктов во всех шламонакопителях составляет около 200 - 300 т. Содержание минеральных примесей в нижних слоях больше, чем в верхних и в среднем равно 25 - 40%. Минеральные примеси, входящие в состав нефтешлама, состоят, в основном, из твердых песчаных и глинистых частиц, производственной пыли, кокса и сажи, продуктов коррозии, частиц гидроксидов металлов, карбонатов щелочноземельных металлов, карбонатов и сульфидов железа, элементарной серы, а также биообрастаний системы оборотного водоснабжения. На основе масс –

спектрометрического анализа установлено, что в углеводородной части преобладают парафинно – нафтеновые, ароматические и смолистые составляющие, с включениями асфальтенов (таблица 2).

Таблица 2. Содержание нефтешлама в шламонакопителе

Слой	Накопитель	Состав, %		
		нефтепродукты	минеральные примеси	вода
Верхний	№1	18,8	2,2	89,0
Средний		24,4	4,8	70,8
Нижний		16,5	40,5	43,0
Верхний	№3	6,7	3,3	90
Средний		25,7	11,3	60
Нижний		16,8	41,4	42,8
Верхний	№4	8,8	4,0	82,2
Средний		26,2	8,9	64,9
Нижний		18,0	40,3	41,7

Таблица 3 – Химический состав нефтяного шлама

Наименование	Химический состав, масс. %						
	Нефтепродукты	Минеральная часть	влаги	коксовый остаток нефтяного шлама, %			
				SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Нефтяной шлам	70-75	15-20	12-20	24,8	17,3	9,47	10,9

Таблица 4. Углеводородный состав десорбированной нефтяной части нефтешлама

Наименование компонентов	Содержание, % масс.
Парафинно-нафтеновые углеводороды	36
Ароматические	22,5
Смолистые	18,1
Асфальтены	8,2
Зольность	0,4
Сера	0,8
Коксуемость	4,0

Дифференциально-термический анализ проб нефтяного шлама проведен на дериватографе системы Паулик-Эрдей при следующих условиях: скорость нагрева 50 град/мин; эталон – прокаленный оксид алюминия (III); тигли корундовые, интервал температур 293-

1273К; навеска – 426 мг. При съемке пробы нефтяного шлама в интервале до 358К наблюдается слабо выраженный эндоэффект с минимумом при 328К, вызванный потерей массы –1,2%. Дальнейшее повышение температуры сопровождается эндоэффектом в интервале 358-443К с минимумом при 383К, вызванный испарением влаги. Потеря массы в интервале 358-443К составляет – 38,6%. При $T = 443\text{К}$ кривая ДТА представляет собой результирующую наложения экзо- и эндоэффектов.

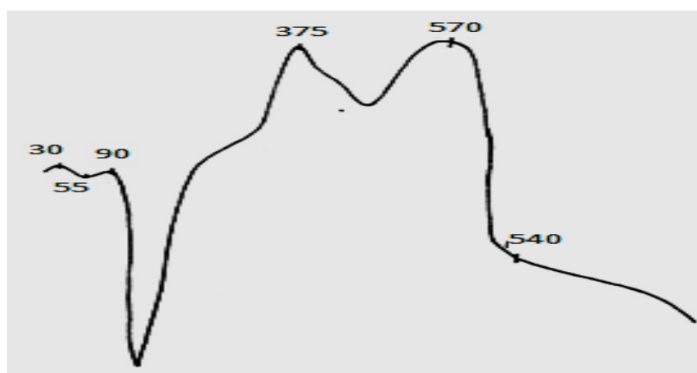


Рисунок 2. Термограмма нефтяного шлама

ИК-спектрометрический анализ нефтяного шлама (рис. 2) показал, что высота полос инфракрасного поглощения в районе $600-900\text{ см}^{-1}$ объясняет существование полос характерных для валентных состояний Si–O–Si, исключительно объясняющая спектральную структуру в этой области слоистых силикатов. Спектры поглощения $1380-1470\text{ см}^{-1}$ объясняют существование спектров, характерных для ортоклаза, полевых шпатов, которые перекрывают спектральную область до $1400-1600\text{ см}^{-1}$, а также спектры, характерные для анортита, альбита, железосодержащего микролина. Спектры поглощения $12-720\text{ см}^{-1}$ объясняют существование минералов доломитизированного кальцита.

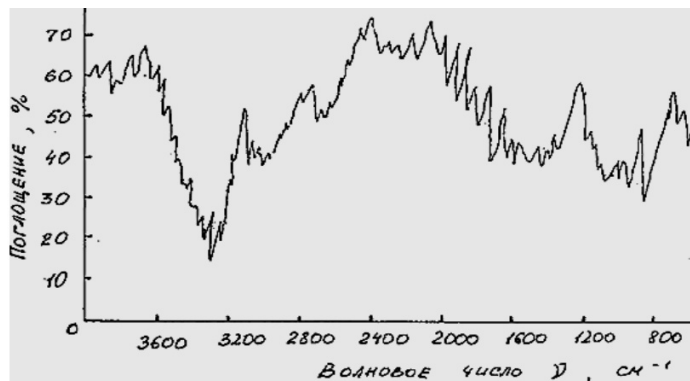


Рисунок 3. ИК-спектры нефтяного шлама

Для исследования термопрограммированного восстановления и десорбции водорода образцы нефтяного шлама помещались в ячейку, промывались потоком газовой смеси H_2 и Ar (8%) для установления нулевой линии катарометра хроматографа «Cromadam». Скорость потока газа – 0,8 мл/с. Затем включали линейный нагрев температуры. Скорость подъема температуры составлял $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ (рис. 3).

Образцы проб нефтешлама нагревали до 650°C и выдерживались при этой температуре до установления нулевой линии 65-70 мин. После этой выдержки пробы в ячейке остывали до комнатной температуры в потоке газовой смеси H_2 и Ar. Затем газовая смесь переключалась на поток аргона со скоростью 0,8 мл/с и проводилась термодесорбция адсорбированного водорода при скорости подъема температуры $10^\circ/\text{мин}$ до 650°C .

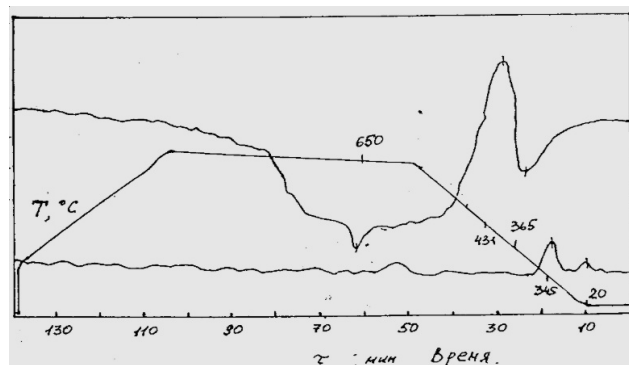


Рисунок 4. Термопрограммированное восстановление и десорбция водорода

Результаты термопрограммированного восстановления (ТПВ) водорода первого образца характеризуются поглощением H_2 при $350^\circ C$, затем выделением, т.е. десорбцией H_2 при $433^\circ C$ и поглощением большого количества водорода при $650^\circ C$. ТПВ десорбция водорода со второго образца нефтяного шлама характеризуется двумя пиками с $T_{max} = 20^\circ$, со скоростью $0,4 \text{ мл } H_2/\text{г}$ и $T_{max} = 345^\circ$ и со скоростью $0,9 \text{ мл } H_2/\text{г}$.

Разрабатываемая технология подготовки сорбентов предусматривает использование нефтяных шламов для получения пористого и механически прочного сорбента.

Из практики известно, что на величину набухания сильное влияние оказывают различные обменно способные катионы, имеющиеся в составе минералов глинистых пород. Эти характеристики глин обусловлены в основном присутствием минерала монтмориллонита. Катионно обменная способность объясняется изоморфным замещением элемента с большей степенью окисления на элемент с меньшей степенью окисления, при чем этот процесс активизируется при различной кислотной активации.

Кислотную активацию проб бентонитовой глины проводили серной кислотой $0,1M$, $0,5M$, $1,8M$. Результаты химического анализа показали, что содержание кислых компонентов, как SiO_2 и Al_2O_3 по мере увеличения мольности серной кислоты увеличивается. А содержание щелочных и основных оксидов, а так же оксидов титана и железа уменьшается. Эти изменения по видимому связаны с переходом их в сульфатные растворы, которые при промывке смываются в виде сульфатных соединений.

Таблица 5. Химический состав активированной и неактивированной бентонитовой глины

Содержание компонентов	Неактивированная бентонитовая глина	Активированная серной кислотой бентонитовая глина		
		0,1 М	0,5 М	1,8 М
		Содержание		
SiO_2	53,61	50,2	51,3	52,3
Al_2O_3	11,22	11,7	11,9	12
Fe_2O_3	5,6	5,6	5,3	4,8
TiO_2	1,2	1,2	1,0	0,8
Na_2O	0,63	0,4	0,33	0,2
K_2O	1,4	1,3	1,2	1,0
CaO	2,9	2,2	1,7	1,1
MgO	1,0	0,9	0,6	0,5

Кислотно – активированные пробы бентонитовой глины после промывки предварительно высушивались до массообразного состояния и перемешивались с добавкой нефтяного шлама в количестве $10 - 40\%$. Перемешанные составы гранулировались и подвергались термообработке при температурах $700 - 1000^\circ C$ с изотермической выдержкой 60 минут. Результаты изменений физико – механических показателей термообработанных гранул при температуре $1000^\circ C$ и продолжительности 60 минут приведены в таблице 4. Анализ полученных данных показал, что физико - механические характеристики улучшаются при добавке в состав бентонита до 30% нефтяного шлама. При этом механическая прочность достигает $5,22 \text{ МПа}$, средний диаметр гранулы составляет $18,9 \text{ мм}$, удельная поверхность $1560 \text{ см}^2/\text{г}$. Однако удельная поверхность и механическая прочность сорбентов на основе бентонитовых глин с добавкой нефтешлама значительно выше.

Таблица 6. Физико – химические показатели
бентонитовых сорбентов после термообработки

Проба	Плотность, г / см ³	Удельная поверхность, см ² /г	Средний диаметр гранул, мм	Прочность, МПа
Бентонит	1,94	1323	15,7	4,3
Кислотно – активированный бентонит	2,3	1436	16,3	4,5
Кислотно – активированный бентонит с добавкой 10% нефтяного шлама	2,4	1500	18,5	5,12
Кислотно – активированный бентонит с добавкой 20% нефтяного шлама	2,48	1530	18,6	5,2
Кислотно – активированный бентонит с добавкой 30% нефтяного шлама	2,5	1560	18,9	5,22
Кислотно – активированный бентонит с добавкой 40% нефтяного шлама	2,5	1540	18,9	5,1

Выводы

На основании физико – химических анализов установлены особенности химического состава бентонитовых глин Дарбазинского месторождения. Методом масс – спектрометрического и термогравиметрического анализа установлены состав нефтяных шламов, в которых в органической части преобладают парафинно – нафтеновые и ароматические соединения, а в минеральной части соединения кремния и алюминия с кальциевыми и железосодержащими составляющими.

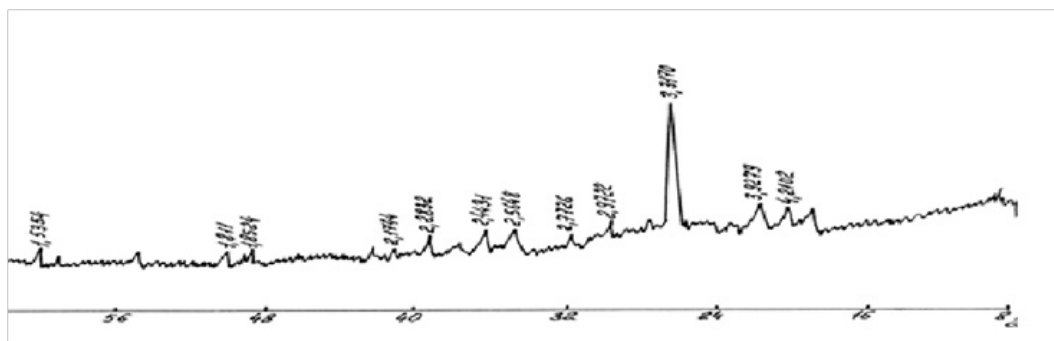
Список литературы

1. Cieslik, B., Konieczka, P., Journal of Cleaner Production., 2017, 142(4), 1728-1740.
2. Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J.J., Smit, A.L., Chemosphere., 2011, 84, 747-758
3. Herzel, H., Krüger, O., Hermann, L., Adam, C., Science of The Total Environment, 2016, 542(B), 1136-1143.
4. L. Bandura, A. Woszuik, D. Kołody, W. Franus, Minerals 2017, 7, 37.
5. S Pandey - Journal of Molecular Liquids, 2017– Elsevier.
6. Soni, V.K., Sharma, P. R., Choudhary, G., Pandey, S., Sharma, R.K., ACS Sustainable Chem. Eng., 2017, 5 (6), 5351–5359
7. Su, Ch., Duan, L., Donat, F., Anthony, E. J., ApplEnergy., 2018, 210, 117-126.
8. Tleuov A.S., Altybayev Zh.M., Tleuova S.T., Sagat M., Shapalov Sh. Reports of the National Academy of science of RK. 2016, 89-95. 10 p.
9. Tleuov A.S., Tleuova S.T., Arystanova S.D., Altybayev Zh.M., Suigenbayeva A.Zh. Oriental journal of chemistry. Coden: ojcheg. 2016, vol. 32, (5) pg. 2577-2584.
10. Tleuova S. T., Tleuova S.T., Arystanova S.D., Bolysbek A.A., Baiysbay O.P., Abzhanova A.S. Oriental journal of chemistry. Coden: ojcheg. 2018, vol. 34, (3). Pg. 2231-5039. 12c.

Таблицы и рисунки, использованные в статье

Таблица 1. Химический состав глин, (масс.%)

Наименование проб	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	S	Na ₂ O	K ₂ O	ППП
Дарбазинская глина	59,0	17,29	7,76	0,75	1,19	3,0	1,85	-	-	9,1



Дарбазинская глина Рисунок 1. Рентгенограмма глин

Таблица 2. Содержание нефтешлама в шламонакопителе

Слой	Накопитель	Состав, %		
		нефтепродукты	минеральные примеси	вода
Верхний	№1	18,8	2,2	89,0
Средний		24,4	4,8	70,8
Нижний		16,5	40,5	43,0
Верхний	№3	6,7	3,3	90
Средний		25,7	11,3	60
Нижний		16,8	41,4	42,8
Верхний	№4	8,8	4,0	82,2
Средний		26,2	8,9	64,9
Нижний		18,0	40,3	41,7

Таблица 3 – Химический состав нефтяного шлама

Наименование	Химический состав, масс. %							
	Нефтепродукты	Минеральная часть	влага	коксовый остаток нефтяного шлама, %				
				SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	п.п.п.
Нефтяной шлам	70-75	15-20	12-20	24,8	17,3	9,47	10,9	Остальное

Таблица 4. Углеводородный состав десорбированной нефтяной части нефтешлама

Наименование компонентов	Содержание, % масс.
Парафинно-нафтеновые углеводороды	36
Ароматические	22,5
Смолы	18,1
Асфальтены	8,2
Зольность	0,4
Сера	0,8
Коксуемость	4,0

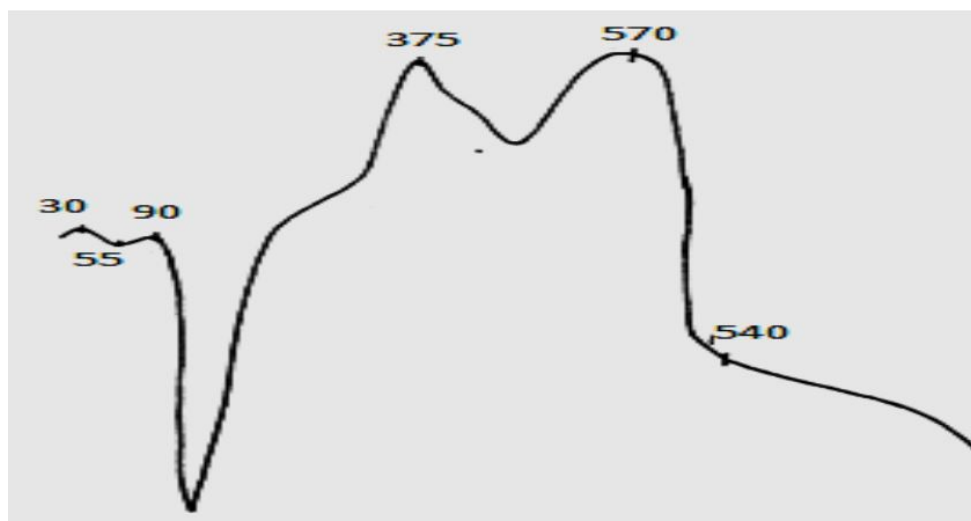


Рисунок 2. Термограмма нефтяного шлама

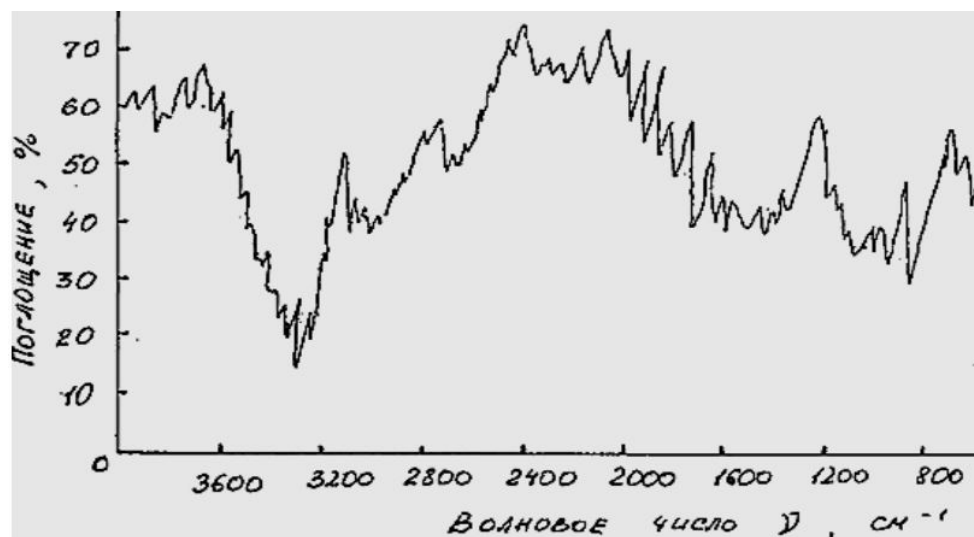


Рисунок 3. ИК-спектры нефтяного шлама

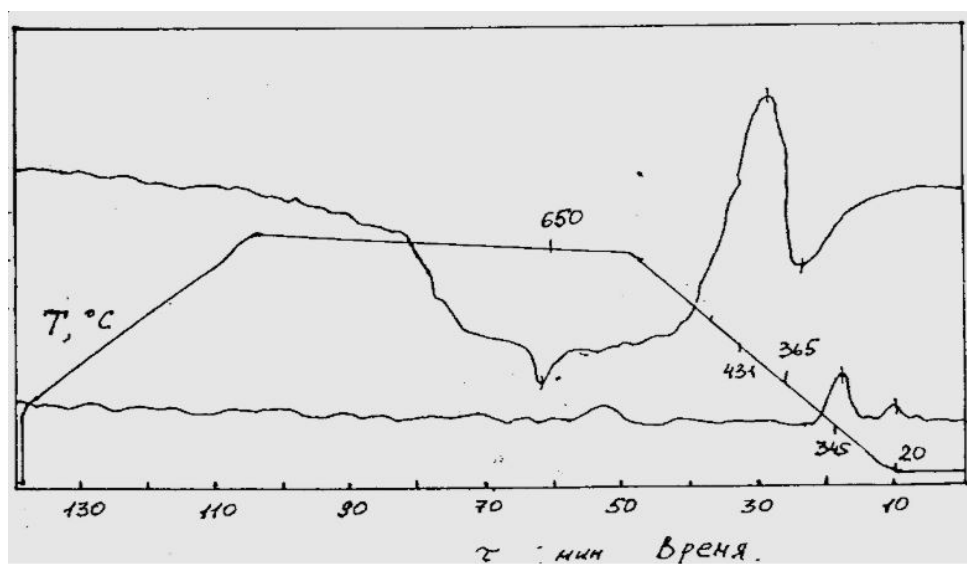


Рисунок 4. Термопрограммированное восстановление и десорбция водорода

Таблица 5. Химический состав активированной и неактивированной бентонитовой глины

Содержание компонентов	Неактивированная бентонитовая глина	Активированная серной кислотой бентонитовая глина		
		0,1 М	0,5 М	1,8 М
		Содержание		
SiO ₂	53,61	50,2	51,3	52,3
Al ₂ O ₃	11,22	11,7	11,9	12
Fe ₂ O ₃	5,6	5,6	5,3	4,8
TiO ₂	1,2	1,2	1,0	0,8
Na ₂ O	0,63	0,4	0,33	0,2
K ₂ O	1,4	1,3	1,2	1,0
CaO	2,9	2,2	1,7	1,1
MgO	1,0	0,9	0,6	0,5

Таблица 6. Физико – химические показатели бентонитовых сорбентов после термообработки

Проба	Плотность, г / см ³	Удельная поверхность, см ² /г	Средний диаметр гранул, мм	Прочность, МПа
Бентонит	1,94	1323	15,7	4,3
Кислотно – активированный бентонит	2,3	1436	16,3	4,5
Кислотно – активированный бентонит с добавкой 10% нефтяного шлама	2,4	1500	18,5	5,12
Кислотно – активированный бентонит с добавкой 20% нефтяного шлама	2,48	1530	18,6	5,2
Кислотно – активированный бентонит с добавкой 30% нефтяного шлама	2,5	1560	18,9	5,22
Кислотно – активированный бентонит с добавкой 40% нефтяного шлама	2,5	1540	18,9	5,1