

УДК 544.023.57:661.183.1

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МИКРОДИСПЕРСНОГО ГИДРОФОБНОГО АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ АВАРИЙНЫХ РАЗЛИВОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Журов М.М.

В статье представлены результаты разработки технологии получения и исследований эксплуатационных и физико-химических свойств микродисперсного гидрофобного адсорбента на основе бентонитовой глины Острожанского месторождения, применяемого для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов.

*Ключевые слова:* адсорбент, бентонитовая глина, модификатор, технология получения, гидрофобность, плавучесть, нефтеемкость, удельная поверхность, скорость сорбции.

(Поступила в редакцию 22 декабря 2016 г.)

**Введение.** Одним из перспективных способов удаления нефти и нефтепродуктов с водных поверхностей и почвы является использование сорбционных технологий, предусматривающих применение специальных материалов (сорбентов), поглощающих с высокими скоростями большие объемы различных жидких органических продуктов [1]. В Республике Беларусь широко используются выпускаемые белорусскими предприятиями сорбенты на основе торфа «Белнефлесорб-экстра» и «Экоторф», синтетический сорбирующий волокнисто-пористый материал «СВПМ» и высокоэффективный сорбент нефти и нефтепродуктов из пенополиуретана «Пенопурм». Из вышеперечисленных продуктов по значению сорбционной емкости единицей массы наиболее эффективными являются синтетические нефтепоглощающие материалы. Недостатком таких сорбционных материалов, во-первых, является сложность их получения: для обеспечения заданной плотности и концентрации открытых ячеек к смесительно-дозировочному и формирующему оборудованию предъявляют высокие требования [2]. Во-вторых, применение синтетических сорбентов сдерживается из-за высокой стоимости реагентов, необходимых для их получения.

Известно, чем меньше плотность сорбента, тем большее значение нефтеемкости даст даже незначительная величина поглощенной нефти к массе его навески. Существенно возрастают и транспортные проблемы с доставкой больших объемов легких сорбентов к месту аварии. Декларируемые как положительные моменты эксплуатации этих материалов и изделий из них в качестве многократно используемых сорбирующих материалов, также имеют несколько отрицательных моментов. Так, существенно возрастают трудности с хранением замазученных материалов с точки зрения пожарной опасности и экологии, а многократное использование загрязненных нефтью сорбирующих материалов может приводить к повторному загрязнению очищаемых объектов [3].

Следовательно, разработка сорбентов с применением простой технологии изготовления из недорогих материалов и реагентов по-прежнему актуальна. В этом плане для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов перспективно применение нефтепоглощающих материалов на основе недорогого природного минерального сырья, обладающего адсорбционными свойствами и имеющегося на территории Республики Беларусь, – бентонитовой глины. Ее запасы составляют более 10 млн.т [4]. Установлено, что отечественная бентонитовая глина относится к виду кальциевых, для которых характерны лучшие адсорбционные свойства по отношению к нефти и нефтепродуктам по сравнению с натриевыми из-за более высокой пористости [5]. На рисунке 1 приведено схематическое изображение слоистого строения породообразующего минерала бентонитовой глины – монтмориллонита [6,7].

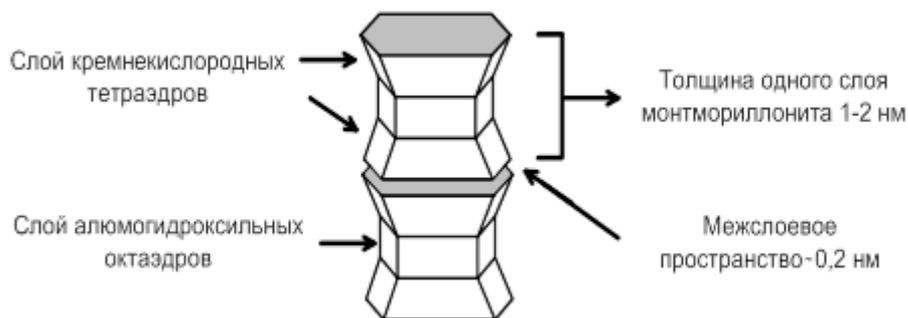


Рисунок 1. – Схематическое изображение слоистого строения порообразующего минерала бентонитовой глины – монтмориллонита

Применение бентонитовых глин в естественном виде в качестве нефтепоглощающих материалов ограничено вследствие их невысокой нефтеемкости и отсутствия плавучести в нефтенасыщенном состоянии. Необходимо отметить, что модифицирование бентонитовой глины для придания ей требуемых эксплуатационных свойств представляет определенные сложности. Так, качественное модифицирование с получением однородного состава адсорбента возможно при полном контакте – смачивании модификатором, а развитая поверхность минерала требует и большого расхода модификатора. В таких случаях применяют органические растворители, что крайне нежелательно с точки зрения экологичности процесса. Кроме того, после модифицирования требуется дополнительное измельчение глины.

В настоящее время известно несколько способов подготовки и модифицирования минеральных сорбентов. Часть глинистых природных адсорбентов обладает высокой активностью в естественном виде и их подготовка к использованию в промышленности заключается лишь в термической обработке. Другая часть глинистых пород приобретает высокие адсорбционные свойства после химической активации, наиболее распространенным способом является обработка минеральными и органическими кислотами [8].

Модифицирование кислотой приводит к разрушению кристаллической структуры глинистых минералов вследствие вымывания ионов алюминия, железа и магния, способствуя развитию поверхности. Удельная поверхность бентонита возрастает с 24 до 76 м<sup>2</sup>/г за счет формирования более мелкопористой структуры – средний радиус пор уменьшается с 59 до 33 нм [9]. Недостатком применения кислот является трудоемкость процесса, агрессивность таких сред и необходимость при их использовании применять индивидуальные средства защиты, что, в конечном счете, значительно влияет на стоимость нефтепоглощаемого продукта. Также для увеличения плавучести минеральных адсорбентов используют диметилдихлорсилан, триметилхлорсилан и гексаметилдисилазан, которые вступают в реакцию с гидроксильными (силанольными) группами адсорбента и обеспечивают гидрофобизацию поверхности [10]. Недостатком применения является большая стоимость вышеуказанных реагентов.

Для упрощения и удешевления процесса получения адсорбента модифицирование поверхности глин может быть достигнуто в результате обработки не только кислотами, но и другими реагентами. Проведенные исследования [8] показали, что введение модифицирующих добавок в межслоевое пространство монтмориллонита приводит к его «раскрытию», которое становится доступным для молекул углеводородов.

С целью придания отечественной бентонитовой глине необходимых физико-химических свойств для использования в качестве адсорбента нефтепродуктов проведены исследования условий ее подготовки и улучшения эксплуатационных свойств с использованием как технологических приемов, так и модифицирующих агентов.

**Основная часть.** Для создания минерального адсорбента на основе бентонитовой глины наряду с увеличением адсорбционной емкости требуется также обеспечить его плавучестью. С этой целью нами осуществлялся выбор оборудования и метода модифицирования бентонитовой глины.

На предварительных этапах исследования проведен выбор модификатора, повышающего адсорбционную емкость бентонитовой глины по нефтепродуктам и придающего ей плавучесть в нефтенасыщенном состоянии. К модификатору мы выдвигали следующие требования: он должен быть экологически безопасным и недорогим, а главное – обеспечивать требуемые эксплуатационные свойства. Поэтому в качестве модификаторов нами были отобраны соапсток, ПМС-200 и отработанная отбельная глина Grade F-160.

Соапсток представляет собой малоподвижную коллоидную систему сложного качественного и количественного состава. Состав соапстока зависит от вида рафинируемого масла, условий рафинации и хранения, при этом основными группами соединений являются: жировой природы – мыла, жирные кислоты и нейтральный жир (моно-, ди- и триглицериды); не жировой – органические кислоты и их соли, углеводороды, спирты, пигменты и некоторые другие органические вещества. Нами в исследованиях применялись подсолнечные соапстоки, в которых содержится 60–72 % линолевой кислоты, 25–30 % олеиновой, 7–8 % пальметиновой и 2–4 % стеариновой кислоты.

Кремнийорганические жидкости марки ПМС представляют собой смесь полимеров линейного строения  $((\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-]_n\text{SiO}-(\text{CH}_3)_3$  с различной степенью полимеризации – «n»). Кремнийорганические жидкости инертны, взрыво-безопасны, нетоксичны, термостабильны и имеют малую зависимость физико-химических характеристик от температуры. Цифра в обозначении марки ПМС указывает на вязкость жидкости. Удельная плотность ПМС-200 – 968 кг/м<sup>3</sup>.

Отработанный адсорбент на основе отбельной глины представляет собой бентонитовые глины, гидрофобизированные примесями, содержащимися в жирах и маслах и поэтому также может быть использован в качестве модификатора для исходной бентонитовой глины.

Результаты по исследованию адсорбционной емкости, которая является главным эксплуатационным показателем с точки зрения эффективности адсорбента, по нефти в зависимости от вида модификатора и его количества представлены в таблице 1.

**Таблица 1. – Адсорбционная емкость бентонитовой глины в зависимости от вида и количества вводимого модификатора**

Количество модификатора в составе адсорбента, мас. %	Адсорбционная емкость по нефти, г/г адсорбента		
	модификатор – отработанная отбельная глина (Grade F-160)	модификатор – соапсток	модификатор – ПМС-200
0	1,4	1,4	1,4
3	1,7	1,7	1,75
5	1,9	1,8	1,9
10	2,1	1,7	1,85
20	1,3	1,4	1,5

Результаты по исследованию плавучести конгломерата нефти и адсорбента в зависимости от количества модификатора представлена в таблице 2.

**Таблица 2. – Плавучесть конгломерата нефти и адсорбента в зависимости от вида и количества вводимого модификатора**

Количество модификатора в составе адсорбента, мас. %	Плавучесть, ч		
	модификатор – отработанная отбельная глина (Grade F-160)	модификатор – соапсток	модификатор – ПМС-200
0	0	0	0
3	0,5	6	8
5	6	72	84
10	72	100	120
20	100	120	140

Проведенные экспериментальные исследования показали, что с учетом наибольшей адсорбционной емкости по нефти в качестве модификатора целесообразнее применять

именно отработанные отбеленные глины Grade F-160. Увеличение адсорбционной емкости достигается за счет увеличения удельной поверхности модифицированной бентонитовой глины по сравнению с исходной. Кроме того, введение модификатора уменьшает насыпную плотность модифицированной бентонитовой глины по сравнению с исходной с 0,97 до 0,92 г/см<sup>3</sup>, что в целом положительно влияет на ее плавучесть в нефтенасыщенном состоянии.

Применение в качестве модификатора отработанной отбеленной глины Grade F-160, которая до настоящего момента не применялась в качестве гидрофобизатора, является главной новизной в предлагаемом нами способе модифицирования. Используемые в качестве модификатора отработанные отбеленные глины Grade F-160 в свой состав включают эфиры, липиды и при адсорбции на поверхности частиц глины придают ей гидрофобные свойства.

Увеличение модификатора в составе адсорбента более 20 мас. % приводит к слипанию мелкодисперсных частиц бентонитовой глины и уменьшению свободной удельной поверхности. Поэтому необоснованное и чрезмерное введение гидрофобизирующего модификатора приводит к уменьшению адсорбционной емкости.

Для определения оптимального количества модификатора (отработанных отбеленных глин Grade F-160) в составе адсорбента с учетом наибольшей адсорбционной емкости по нефти применяли пакет программ для обработки статистических и математических функций и анализа научной графики OriginLab Corporation, с помощью которого было установлено, что оптимальное массовое содержание модификатора составляет 10,1 % от массы адсорбента, при этом емкость по нефти увеличивается с 1,4 до 2,1 г/г адсорбента (рисунок 2).

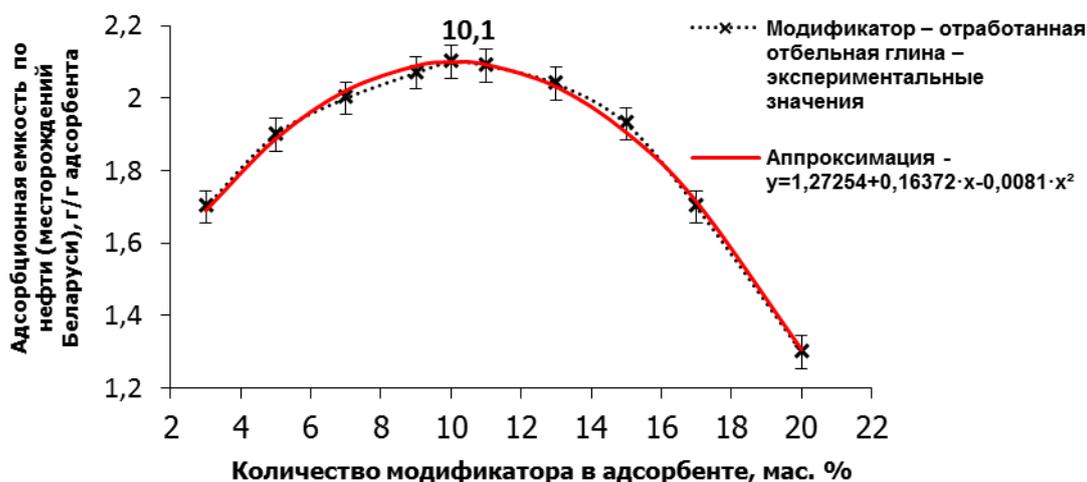
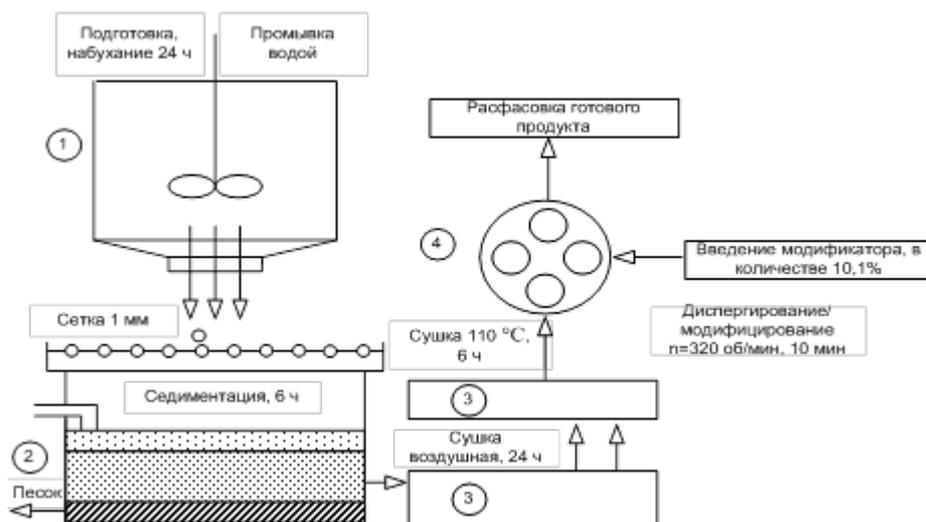


Рисунок 2. – Нефтеемкость композиционного адсорбента на основе бентонитовой глины

Для модифицирования бентонитовой глины и с целью ее применения в качестве основы адсорбента нефтепродуктов при аварийных разливах углеводородов нами впервые вместо активации кислотами предложено применять механодеструкцию с применением отработанной отбеленной глины Grade F-160. Такое решение позволяет совместить стадии модифицирования и измельчения бентонитовой глины и в отличие от существующих методов гидрофобизации является более простым и менее энергозатратным. Сложность введения модификатора заключалась в слеживаемости глины при механодеструкции, что не позволяло качественно производить ее гидрофобизацию. Для решения этой проблемы нами также впервые предложено производить сушку основы – бентонитовой глины перед механодеструкцией и модифицированием отработанной отбеленной глиной Grade F-160.

Как результат, предлагаемая технологическая схема изготовления опытной партии адсорбента на основе бентонитовой глины (рисунок 3) является более простой, малозатратной, экологически и химически безопасной и позволяет исключить применение

пожароопасных растворителей и растворов кислот и щелочей при модифицировании глины.



1 – бак для набухания; 2 – бак для седиментации; 3 – сушильный шкаф; 4 – мельница планетарная

**Рисунок 3. – Технологическая схема изготовления опытной партии адсорбента на основе бентонитовой глины**

В качестве основы адсорбента использовалась бентонитовая глина Острожанского месторождения, которое расположено юго-западнее одноименной деревни в Лельчицком районе Гомельской области. Глина естественной влажности серо-оливкового цвета, мылкая на ощупь, в сухом состоянии светло-серая. После 24 ч набухания в воде глина вручную и с помощью механической мешалки разбивалась в суспензию до консистенции жидкой сметаны, далее добавлялась вода в пропорции 1:1 и суспензия тщательно перемешивалась вручную. Для удаления посторонних включений суспензия перетиралась через сито с размером ячейки 1 мм. Далее суспензия помещалась в бак для седиментации в течение 6 ч. После седиментации вода сливалась через сифон, сырье извлекалось из бака. Вода и крупный песок, осевший на дне, в дальнейшем технологическом процессе не участвовали. Дисперсное сырье выкладывалось тонким слоем на противень и подвергалось воздушной сушке в течение 24 ч. Далее сырье предварительно измельчалось с помощью ручной мельницы дискового типа. После этого следовала сушка в сушильном шкафу при температуре 110 °C в течение 6 ч до постоянной массы. Признаком постоянной влажности являлось отсутствие снижения массы образца за время 30 мин [11]. Высушенные образцы глины модифицировались и диспергировались в планетарной мельнице «Пульверизетте-5» в течение 10 мин. Масса каждого образца составляла 200 г (180 г – масса исходной бентонитовой глины и 20 г – масса модификатора), количество шаров на образец – 10 шт., диаметр шара – 10 мм, частота вращения барабана – 320 об/мин.

Новым в предлагаемой технологии изготовления адсорбента на основе бентонитовой глины является:

- предварительная сушка при температуре 110 °C в течение 6 ч до постоянной массы, предотвращающая слеживаемость глины при модифицировании;
- использование механодеструкции вместо «мокрого» способа модифицирования;
- совмещение стадий модифицирования и механодеструкции;
- применение в качестве модификатора отработанной отбеленной глины Grade F-160.

Как результат, предлагаемая технология изготовления адсорбента является более простой и малозаратной по сравнению с «мокрой» технологией, что в свою очередь снижает конечную стоимость получаемого адсорбента.

Для исследования состояния поверхности бентонитовой глины до и после модифицирования и обоснования придаваемых ей гидрофобных свойств нами использовался метод

растровой электронной микроскопии (РЭМ) с применением микроскопа VEGA II марки Tescan. Для подготовки проб применяли двусторонний электропроводный скотч, на поверхность которого наносили образцы порошка исходной и модифицированной бентонитовой глины. Полученные микрофотографии образцов исходной и модифицированной бентонитовой глины представлены рисунке 4.

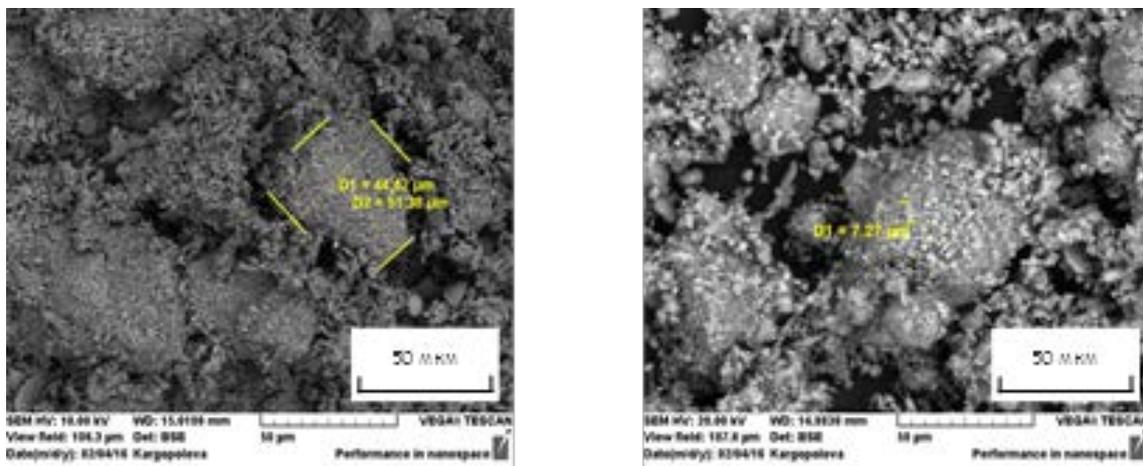


Рисунок 4. – Микрофотографии исходной и модифицированной бентонитовой глины

Исследования методом РЭМ показали, что на поверхности бентонитовой глины сформированы частицы модификатора размером до 8 мкм, которые имеют практически правильную сферообразную форму. Полученные материалы с гидрофобными частицами модификатора на их поверхности дают возможность создавать новые микродисперсные гидрофобные композиционные адсорбенты для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов.

Исследование поверхности исходной и модифицированной бентонитовой глины методом адсорбции – десорбции азота позволило определить величину их удельных поверхностей. Измерение проводилось на анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA 2200 при подаче газообразного азота при температуре жидкого азота. Проведенные исследования позволили определить изменение характеристик бентонитовой глины при модифицировании отработанными отбельными глинами Grade F-160. Изотермы адсорбции – десорбции азота исходной и модифицированной бентонитовой глины и адсорбента Grade F-160 представлены на рисунке 5.

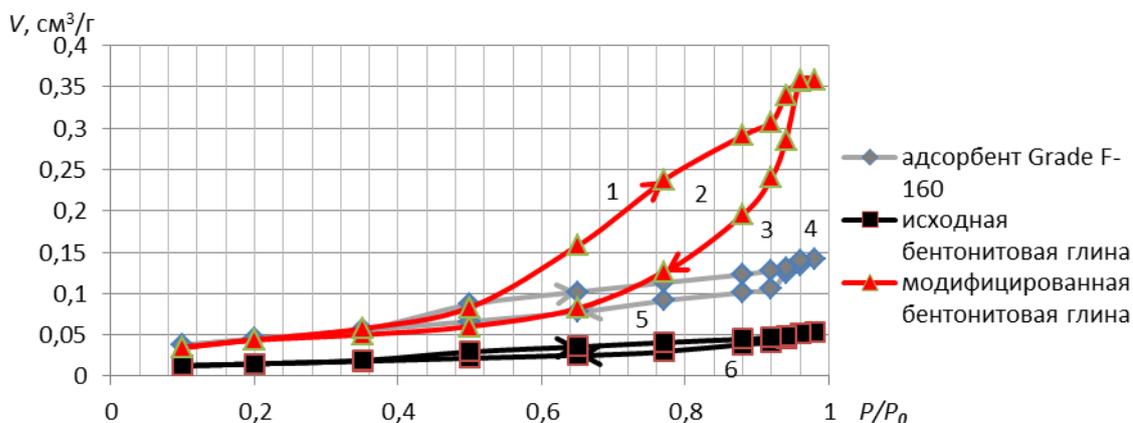


Рисунок 5. – Изотермы адсорбции (1, 3, 5) – десорбции (2, 4, 6) азота

Полученные изотермы адсорбции по классификации Брунауэра относятся ко II типу, начальные участки которых связаны с микропорами, присутствующими в мезопористых адсорбентах. Необходимо обратить внимание на характерный участок кривой в диапазоне

малых давлений: значительное увеличение количества сорбируемого газа в области малых давлений свидетельствует о наличии микропор, заполнение которых происходит еще на стадии формирования монослоя и обычно полностью заканчивается. По результатам исследований установлено, что модифицированная бентонитовая глина по сравнению с исходной характеризуется большими значениями удельной поверхности: отмечается увеличение общей удельной поверхности модифицированной глины до  $144 \text{ м}^2/\text{г}$ , в то время как удельная поверхность исходной глины составляет  $56 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Сравнивая полученные значения удельной поверхности адсорбента на основе модифицированной бентонитовой глины (удельная поверхность –  $144 \text{ м}^2/\text{г}$ ) с удельной поверхностью кислотно-активированного адсорбента на основе бентонитовой глины Grade F-160 (удельная поверхность –  $161 \text{ м}^2/\text{г}$ ) можно заключить, что предлагаемый нами способ модифицирования без применения пожароопасных растворителей и растворов кислот и щелочей является эффективным.

Ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов с поверхности воды с применением адсорбентов на основе бентонитовых глин не эффективна по причине отсутствия их плавучести в нефтенасыщенном состоянии, что до настоящего момента оставалось принципиально не решенной задачей. Эксперименты по определению плавучести композиционного микродисперсного гидрофобного адсорбента на основе бентонитовой глины показали, что она как в ненасыщенном нефтью состоянии (рисунок 6, б), так и при полном насыщении нефтью не тонет в воде более 72 часов, в то время как исходная глина при поглощении нефти сразу тонет (рисунок 7).



а) через 5 секунд

б) через 72 часа

Рисунок 6. – Плавучесть исходной (а) и модифицированной (б) бентонитовой глины в ненасыщенном нефтью состоянии в зависимости от времени

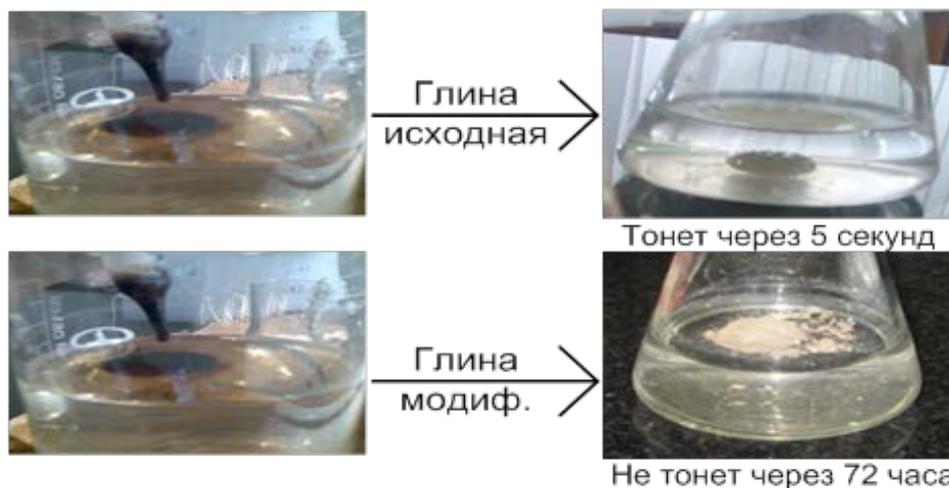


Рисунок 7. – Исследование плавучести исходной и модифицированной бентонитовой глины в нефтенасыщенном состоянии в зависимости от времени

Из эксперимента видно, что придаваемые бентонитовой глине гидрофобные свойства, обеспечивают плавучесть композиционному адсорбенту на ее основе в насыщенной нефтью состоянии за счет возникаемых Ван-дер-Вальсовских сил на границе раздела трех фаз вода-воздух-гидрофобный адсорбент, в то время как исходная глина впитывает воду и тонет в ней (рисунок 6, а).

Эксперименты по определению плавучести в случае адсорбции более легких фракций нефтепродуктов – бензина АИ-95 показали, что полученный композиционный адсорбент на основе бентонитовой глины позволяет ликвидировать аварийные разливы и более легких фракций с поверхности воды.

Известно, что материалы с удельным весом меньше чем у воды обладают хорошей плавучестью. Для объяснения придаваемой плавучести разработанного адсорбента в насыщенном углеводородами состоянии, произведен расчет значения удельного веса конгломерата, образованного адсорбентом и углеводородом. Расчет удельного веса конгломерата произведен по значению истинной плотности композиционного порошкообразного микродисперсного гидрофобного адсорбента с учетом адсорбционной емкости. Удельный вес конгломерата вычисляли по формуле (1):

$$d = \frac{(m_1 + m_2) \cdot g}{(V_1 + V_2)}, \quad (1)$$

где  $m_1$  – масса адсорбента (1 г);

$m_2$  – масса нефти, адсорбированной 1 г адсорбента (2,1 г);

$V_1$  – объем адсорбента без учета объема пор и объема между частицами порошка адсорбента;

$V_2$  – объем поглощенной нефти.

Объем адсорбента без учета объема пор и объема между частицами порошка адсорбента вычисляли по формуле (2):

$$V_1 = \frac{m_1}{\rho_u}, \quad (2)$$

где  $m_1$  – масса адсорбента (1 г);

$\rho_u$  – истинная плотность композиционного адсорбента.

С помощью анализатора сорбции газов Quantachrome NOVA 4200e и стандартного программного обеспечения установлено, что истинная плотность композиционного адсорбента – 1,42 г/см<sup>3</sup>.

Объем поглощенной нефти вычисляли по формуле (3):

$$V_2 = \frac{m_2}{\rho_n}, \quad (3)$$

где  $m_2$  – масса нефти (2,1 г);

$\rho_n$  – плотность нефти ( $\rho_n = 0,864$  г/см<sup>3</sup>).

Таким образом, расчетное значение удельного веса конгломерата, образованного композиционным микродисперсным гидрофобным адсорбентом и нефтью, по формуле (1) составляет 9694 Н/м<sup>3</sup>. В свою очередь это объясняет плавучесть образованного конгломерата в воде, т. к. значение его удельного веса меньше значения удельного веса воды (9810 Н/м<sup>3</sup>).

Как видно из рисунков 6 и 7, композиционный адсорбент на основе бентонитовой глины не тонет в воде как в исходном так и нефтенасыщенном состоянии, вместе с тем время полного насыщения адсорбента завистит от скорости адсорбции. И чем выше скорость адсорбции, тем выше эффективность применения нефтепоглощающего материала, т. к. при аварийных разливах нефтепродуктов на земной поверхности происходит ее проникновение в толщу почвы, что дополнительно требует удаления загрязненного почвенного слоя.

Для исследования скорости сорбции предлагаемого нами нефтепоглощающего

материала мы использовали следующую методику [12]: с учетом адсорбционной емкости по нефти рассчитывали минимальное количество адсорбента необходимое для ее полного поглощения. В емкость наливали воду, выливали навеску нефтепродукта (50 г) и распыляли сверху предварительно взвешенный порошок адсорбента на основе бентонитовой глины. Включали секундомер и отмечали время полного поглощения нефти адсорбентом. После полного сбора нефти образованный конгломерат извлекали с поверхности воды и взвешивали. Наличие гидрофобных свойств также гарантирует, что при адсорбции нефти с поверхности воды адсорбент не впитывает воду.

Скорость сорбции  $V_{\text{сорб(адс)}}$  измеряли количеством поглощенной жидкости 1 г сорбента за 1 с ( $\text{кг}/\text{кг}\cdot\text{с}^{-1}$ ) по формуле (4):

$$V_{\text{адс}} = \frac{m_2 - m_1}{m_1 \cdot t}, \quad (4)$$

где  $m_1$  – масса навески адсорбента, г;

$m_2$  – масса навески адсорбента после поглощения нефтепродуктов, г;

$t$  – время полного насыщения сорбента, с.

Согласно эксперименту значение времени полного поглощения нефти адсорбентом для разработанного микродисперсного гидрофобного композиционного адсорбента на основе бентонитовой глины составило 52 с, а значение скорости сорбции по нефти – 0,04  $\text{кг}/(\text{кг}\cdot\text{с})$ . Эксперименты по определению скорости адсорбции нефти разработанного нами адсорбента показали, что он обладает скоростью адсорбции 0,04  $\text{кг}/(\text{кг}\cdot\text{с})$  и превосходит эффективный по данному показателю сорбент «Пенопурм» со скоростью сорбции нефти 0,02  $\text{кг}/(\text{кг}\cdot\text{с})$  [13].

Проведенные исследования показывают, что скорость сорбции мелкодисперсных нефтепоглощающих материалов, обусловленная «поверхностной» адсорбцией, больше скорости абсорбции «объемных» нефтепоглощающих материалов. Можно также сделать вывод о том, что скорость поглощения нефти нефтепоглощающими материалами зависит от их удельной поверхности, причем для полного насыщения материала с большей удельной поверхностью необходимо меньше времени, чем для того же объема материалов с меньшей удельной поверхностью.

**Заключение.** Разработана технология получения нефтепоглощающего материала на основе бентонитовой глины, позволяющая создавать на ее основе новые гидрофобные композиционные адсорбенты для нефти и нефтепродуктов, которая заключается в совмещении стадий модифицирования и механодеструкции, перед которыми требуется предварительная сушка при температуре 110 °С в течение 6 ч до постоянной массы. В качестве модификатора предложено использовать отработанную отбеленную глину Grade F-160. Данная технология изготовления адсорбента для нефти и нефтепродуктов не требует применять пожароопасные растворители и растворы кислот и щелочей и является более простой, малозатратной, экологически и химически безопасной по сравнению с «мокрой» технологией изготовления. Оптимизирован состав адсорбента с учетом наибольшей нефтеемкости и разработанной технологии изготовления. Установлено, что оптимальное количества модификатора – 10,1 % по массе: соотношение модификатор / основа = 1 / 8,9.

Исследования показали, что разработанный адсорбент на основе бентонитовой глины обладает плавучестью в нефтенасыщенном состоянии более 72 ч, его скорость сорбции нефти составляет 0,04  $\text{кг}/(\text{кг}\cdot\text{с})$ , а удельная поверхность по сравнению с исходной бентонитовой глиной после модифицирования увеличивается с 56 до 144  $\text{м}^2/\text{г}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ксенофонтов, М.А. Сорбирующие материалы, применяемые для очистки территорий и акваторий от нефтяных загрязнений. / М.А. Ксенофонтов, А.С. Хатенко, В.С. Васильева // Охрана труда и социальная защита. – 2002. – № 9. – С. 12-14.
2. Ксенофонтов, М.А. Разработка технологии производства высокоэффективного сорбента нефти и нефтепродуктов из пенополиуретана. / М.А. Ксенофонтов [и др.] // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация. – 2005. – № 6 (16). – С. 163-176.
3. Сорбенты // Торф [Электронный ресурс]. – 2010. – Режим доступа: <http://www.grantorf.by/adsorbenty-dlya-sbora-nefti>. – Дата доступа: 04.09.2014.
4. Отчет по детальной разведке Острожанского месторождения глин Лельчицкого района Гомельской области РБ с подсчетом запасов по состоянию на 01.01.1997 г. : отчет о НИР (заключ.) / Произв. об-ние геологоразведоч. работ «Белгеология», № ГР 6-94-1/1; рук. темы П.З. Хомич. – Минск, 1997. – 576 с.
5. Ошакбаев, М.Т. Использование природных алюмосиликатных глин для очистки фосфорной кислоты / М.Т. Ошакбаев // Хим. журн. Казахстана. – Алматы. – 2009. – № 1. – С. 25-31.
6. Montmorillonite Structure [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: <http://nsp.md/%D0%9A%D0%BE%D1%80%D0%B0%D0%BB%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D1%8B%D0%B9%D0%9A%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%86%D0%B8%D0%B9-Coral-Calcium>. – Дата доступа: 02.02.2017.
7. Montmorillonite Structure [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: [http://resizeandsave.online/openphoto.php?img=http://www.intechopen.com/source/html/38892/media/image1\\_w.jpg](http://resizeandsave.online/openphoto.php?img=http://www.intechopen.com/source/html/38892/media/image1_w.jpg). – Дата доступа: 02.02.2017.
8. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – 2-е изд., перераб., доп. – М. : Химия, 1984. – 591 с.
9. Пономарев, В.В. Изучение структуры и адсорбционных свойств природного и модифицированного бентонитов / В.В. Пономарев, В.Г. Бакун, С.А. Кононенко, А.П. Савостьянов, С.В. Пугачева // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки.– 2008. – № 3. – С. 94-97.
10. Гольберт, К.А. Введение в газовую хроматографию / К.А. Гольберт, М.С. Вигдергауз. – М.: Химия, 3-е изд., перераб. и доп., 1990. – 352 с.
11. Каменщиков, Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. – Москва–Ижевск : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 268 с.
12. Программа и методика испытаний сорбента из пенополиуретана в лабораторных условиях.– Минск: БГУ, 2001. – 7 с.
13. Ксенофонтов, М.А. Пенополиуретаны. Структура и свойства / М.А. Ксенофонтов // Вестник Белорусского государственного университета. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. – 2011. – № 3. – С. 48-52.

## THE TECHNOLOGY OF OBTAINING AND STUDY OF PROPERTIES OF MICRODISPERSED HYDROPHOBIC ADSORBENT BASED ON BENTONITE CLAY FOR ELIMINATION OF EMERGENCY SPILLS OF OIL AND OIL PRODUCTS

Mark Zhurov

The state educational establishment «University of Civil Protection of the Ministry of Emergency Situations of the Republic of Belarus», Minsk, Belarus

*Purpose.* The article is devoted to the development of technologies of obtaining and study of the properties of fine and ultrafine hydrophobic adsorbent for elimination of emergency spills of oil and oil products based on bentonite clay.

*Methods.* The following methods have been applied: method of determination of specific surface of adsorbent based on bentonite clay (BET method), method of study of surface morphology of bentonite clay, method of determining of chemical composition of clay, buoyancy and speed of adsorption.

*Findings.* It is established that the modification of clay by used bleached bentonite clay GradeF-160 together with the increase of specific surface ensures powdery of the adsorbent, required buoyancy in oil-saturated condition, and also allows increasing adsorption capacity of oil up to 2.1 g/g.

*Application field of research.* The adsorbent based on bentonite clay can be used for liquidation of emergency oil and petroleum products spills on the ground and water surfaces.

*Conclusions.* The results of the research confirm the positive impact of the modifier and method of its application to the increase in the specific surface. In addition, developed composite ultrafine hydrophobic adsorbent based on bentonite clay has buoyancy in oil-saturated condition within more than 72 hours and the rate of oil sorption to 0.05 kg/(kg·s), and its complete saturation requires less than 1 minute.

*Keywords:* adsorbent, bentonite clay, modifier, production technology, water repellency, buoyancy, oil capacity, specific surface, sorption rate.

(The date of submitting: December 22, 2016)

### REFERENCES

1. Ksenofontov M.A. *Sorbirujushhie materialy, primenjaemye dlja ochistki territorij i akvatorij ot nefjanyh zagryznenij* [Sorbent materials used to clean areas and waters from oil pollution]. *Ohrana truda i social'naja zashhita* [Labour and social protection]. 2002. No. 9. Pp. 12-14. (rus)
2. Ksenofontov M.A. *Razrabotka tehnologii proizvodstva vysokoeffektivnogo sorbenta nefi i nefteproduktov iz penopoleuretana* [Development of the technology of production of highly effective oil sorbent and oil products from polyurethane]. *Chrezvychajnye situacii: preduprezhdenie i likvidacija* [Emergencies: prevention and elimination]. 2005. No. 6 (16). Pp. 163-176. (rus)
3. *Sorbents. The Turf*, available at : <http://www.grantorf.by/adsorbenty-dlya-sbora-nefti> (accessed: September 04, 2014). (eng)
4. *Otchet po detal'noj razvedke Ostrozhanskogo mestorozhdenija glin Lel'chickogo rajona Gomel'skoj oblasti RB s podschetom zapasov po sostojaniju na 01.01.1997: otchet o NIR (zakljuch.)* [Report on detailed exploration of Ostrozhansky deposits of clays of Lelchitsy district of Gomel region of Belarus with calculation of reserves as to 01.01.1997 : research report (concluded)]. *Proizv. ob-nie geologorazvedoch. rabot «Belgeologija»*, No. 6-94-1 GR/1; ruk. temy P. Z. Homich [Manuf. Ob-nie Geologorazvedka. works «Belgeologiya» ; hands. topic P. Z. Khomich]. Minsk, 1997. 576 p. (rus)
5. Oshakbayev M.T. *Ispol'zovanie prirodnyh aljunosilikatnyh glin dlja ochistki fosfornoj kisloty* [The use of natural aluminosilicate clays for purification of phosphoric acid]. *Him. zhurn. Kazakhstana* [Chem. Sib. Kazakhstan]. Almaty. 2009. No. 1. Pp. 25-31. (rus)
6. *Montmorillonite Structure. Montmorillonite*, available at : <http://nsp.md/%D0%9A%D0%BE%D1%80%D0%B0%D0%BB%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D1%8B%D0%B9%D0%9A%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%86%D0%B8%D0%B9-Coral-Calcium> (accessed: February 02, 2017). (eng)
7. *Montmorillonite Structure. Montmorillonite*, available at : <http://resizeandsave.online/openphoto.php>

- ?img=http://www.intechopen.com/source/html/38892/media/image1\_w.jpg (accessed: February 02, 2017). (eng)
8. Kel'cev N.V. *Osnovy adsorbcionnoj tehniki* [Fundamentals of adsorption technology] Moscow. Chemistry, 2nd ed., Rev., 1984. 591 p. (rus)
  9. Ponomarev V.V., Bakun V.G., Kononenko A.S., Savostyanov A.P., Pugachev S.V. Izuchenie struktury i adsorbcionnyh svojstv prirodnogo i modifitsirovannogo bentonitov [Study of the structure and adsorption properties of natural and modified bentonites] *Izv. vuzov. Severo-Kavkazskij region. Tehnicheskie nauki* [Izv. universities. The North Caucasus region. Technical Sciences]. 2008. No. 3. Pp. 94-97. (rus)
  10. Golbert K.A., Vigdergauz M.S. *Vvedenie v gazovuju hromatografiju* [Introduction to gas chromatography]. Moscow. Chemistry, 3rd ed., Rev., 1990. 352 p. (rus)
  11. Kamenshnikov F.A., Bogomol'nyj E.I. Neftjanye sorbenty [Oil sorbents]. Moscow. Izhevsk : NIC «Reguljarnaja i haoticheskaja dinamika» [SIC «Regular and chaotic dynamics»]. 2005. 268 p. (rus)
  12. *Programma i metodika ispytanij sorbenta iz penopoliuretana v laboratornyh uslovijah* [Program and methods of testing sorbent polyurethane foam in the laboratory]. Minsk: BSU, 2001. 7 p. (rus)
  13. Ksenofontov M.A. Penopoliuretany. Struktura i svojstva [Polyurethane Foams. Structure and properties]. *Vestnik of Belarusian state University. Ser. 1, Physics. Math. Informatics*. 2011. No. 3. Pp. 48-52. (rus)