
Научная статья

УДК 553.982

<https://doi.org/10.24143/1812-9498-2024-1-15-20>

EDN QJRSFP

Исследование нефтеемкости природных опоков Астраханской области

Ирина Владимировна Савенкова,

Надежда Анатольевна Пивоварова[✉], Екатерина Николаевна Абакумова

*Астраханский государственный технический университет,
Астрахань, Россия, nadpivov@mail.ru[✉]*

Аннотация. По результатам экспериментальных исследований проведена оценка поглотительной способности нефти и нефтепродуктов (нефтеемкости) природным сорбентом – опокой Центрально-Каменоярского месторождения Астраханской области. Изучение нефтеемкости позволяет определить возможность использования природных опоков в качестве нефтесорбентов для сбора нефти и более вязких нефтепродуктов с поверхности почв и твердых покрытий. Изучено влияние гранулометрического состава сорбента, температуры сорбции и вязкостных характеристик нефти и нефтепродуктов на нефтеемкость сорбента. Установлены закономерности поглотительной способности природных опоков в присутствии нефти, мазута, масла, бензиновой и дизельной фракций в широком интервале температур от -5 до 40 °C. Для определения нефтеемкости применялся статический метод исследования, при котором сорбент во время контактирования с нефтепродуктом не подвергался механическому перемешиванию. Так, при испытании фракций сорбента с размером частиц фракций менее 1 и 2,5 мм определено, что высокие результаты по нефтеемкости ($0,79$ – $0,88$ г/г) были достигнуты при температурах -5 и 20 °C в присутствии мазута и масла. Наибольший сорбционный эффект достигается за счет влияния внешней адсорбции и адгезионного действия высоковязких нефтепродуктов. Дальнейшее повышение температуры до 40 °C снижает вязкость нефтепродуктов и препятствует образованию устойчивой смеси с сорбентом. Относительно невысокие значения сорбционной емкости получены в присутствии обводненной нефти. Независимо от температуры показатели нефтеемкости не превышают $0,75$ г/г. Сбор бензина и дизельного топлива малоэффективен вследствие их малой вязкости и высокой испаряемости.

Ключевые слова: природные нефтесорбенты, опоки, нефтеемкость, разливы нефти и нефтепродуктов

Для цитирования: Савенкова И. В., Пивоварова Н. А., Абакумова Е. Н. Исследование нефтеемкости природных опоков Астраханской области // Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность. 2024. № 1. С. 15–20. <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2024-1-15-20>. EDN QJRSFP.

Original article

Investigation of the oil capacity of natural deposits in the Astrakhan region

Irina V. Savenkova, Nadezda A. Pivovarova[✉], Ekaterina N. Abakumova

*Astrakhan State Technical University,
Astrakhan, Russia, nadpivov@mail.ru[✉]*

Abstract. The article deals with the issues of studying the absorption capacity of oil and petroleum products (oil capacity) by a natural sorbent - the flask of the Central Kamennoyarsk field of the Astrakhan region. The study of oil capacity makes it possible to determine the possibility of using natural flakes as oil sorbents to collect oil and more viscous petroleum products from the surface of soils and hard coatings. In this work, the influence of the granulometric composition of the sorbent, the sorption temperature and the viscosity characteristics of oil and petroleum products on the oil capacity of the sorbent is studied. The regularities of the absorption capacity of natural flakes in the presence of oil, fuel oil, oil, gasoline and diesel fractions at temperature range from -5 to 40 °C have been established. To determine the oil capacity, a static research method was used, in which the sorbent was not subjected to mechanical mixing during contact with the petroleum product. Thus, when testing sorbent fractions with particle sizes less than 1 and 2.5 mm it was stated that high oil capacity results (0.79 – 0.88 g/g) were achieved at temperature range from -5 and 20 °C in the presence of fuel oil and oil. The greatest sorption effect is achieved due to the influence of external adsorption and the adhesive action of high-viscosity petroleum products. A further increase in temperature to 40 °C reduces the viscosity of petroleum products and prevents the formation of a stable mixture with the sorbent. Relatively low values of the sorption capacity were obtained in the presence of watered oil. Regardless of the temperature, the oil capacity does not exceed 0.75 g/g. The collection of gasoline and diesel fuel is ineffective due to their low viscosity and high volatility.

Keywords: natural oil sorbents, flasks, oil capacity, oil and petroleum product spills

For citation: Savenkova I. V., Pivovarova N. A., Abakumova E. N. Investigation of the oil capacity of natural deposits in the Astrakhan region. *Oil and gas technologies and environmental safety.* 2024;1:15-20. (In Russ.). <https://doi.org/10.24143/1812-9498-2024-1-15-20>. EDN QJRSFP.

Введение

Адсорбция является одним из основных методов сбора нефтепродуктов и очистки окружающей среды от них. Этот метод основан на способности определенных материалов (адсорбентов) удерживать и удалять загрязнители из жидкой или газовой среды. Преимуществами метода адсорбции являются высокая степень очистки от нефтепродуктов, эксплуатационная надежность и простота в использовании. Адсорбционные устройства и аппаратура относительно просты и могут быть легко внедрены в технологический процесс или систему очистки.

Использование метода адсорбции имеет свои ограничения. Все адсорбционные материалы имеют ограниченную емкость насыщения и требуют периодической замены или регенерации [1].

Количество поглощаемого данными материалами вещества, прежде всего, зависит от их свободной площади и свойств поверхности. Увеличение площади поверхности материалов может быть достигнуто различными методами, наиболее распространенными из которых являются измельчение, увеличение пористости и грануляция. Полученные таким образом вещества различаются не только уровнем развитости поверхности, но и механизмом осуществления сорбционного процесса. Достигаемое при дроблении уменьшение геометрического размера частиц в 10 раз приводит к соответствующему увеличению площади поверхности. Вместе с тем предел измельчения частиц с целью увеличения их поглотительной способности по отношению к нефти и нефтепродуктам не бесконечен. Он зависит от используемого материала, но в целом составляет не менее 0,1 мкм [2].

Другим способом достижения развитой поверхности является увеличение пористости материалов. В промышленной практике пористость материалов может быть увеличена термическими, механическими, химическими и другими методами.

В зависимости от энергии связи сорбируемого вещества с поверхностью адсорбция могут происходить за счет адгезии (прилипания без изменения химического состава сорбируемого вещества) или хемосорбции при возникновении химических связей между сорбируемым веществом и сорбентом. Адгезия определяет также величину краевого угла смачивания, который совместно с коэффициентом поверхностного натяжения обуславливает удерживание жидкой фазы в капиллярах пористых сорбентов. Практически при любом процессе сорбции все указанные явления – капиллярное удержание, адсорбция, хемосорбция, абсорбция – имеют место, поэтому до детального изучения конкретного процесса правильнее употреблять термины «сорбция»

и «сорбенты» как более общие. Материал, на поверхности или в объеме пор которого происходит концентрирование поглощаемого вещества, называют сорбентом, само вещество – сорбатом.

В мире существует более двухсот различных сорбентов, которые используются для ликвидации разливов нефти. Они могут быть природными или искусственными, минеральными или органическими, а также иметь различное происхождение.

Качество сорбентов определяется их емкостью по отношению к нефти и нефтепродуктам, степенью гидрофобности, плавучестью после сорбции нефти, возможностью десорбции нефти, регенерации или утилизации сорбента. Важно, чтобы сорбенты были эффективными в поглощении и удержании нефтепродуктов, а также могли быть восстановлены или утилизированы после использования [2, 3].

Поиском новых рациональных технических и технологических решений, направленных на модернизацию имеющихся, и внедрение новых адсорбентов в процесс очистки почвы от нефти и нефтепродуктов занимаются в России и за рубежом.

В современных макроэкономических условиях предпочтительно использовать природные материалы и отходы промышленного производства в качестве сорбентов. Они обычно более доступны с точки зрения стоимости, и многие из них обладают высокой сорбционной способностью по отношению к углеводородам.

Наибольший интерес в использовании природных материалов вызывают алюмоシリкаты, такие как опока, которая активно применяется для очистки не только сточных вод промышленных производств [3], но и почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. На выбор опоки в качестве доступного сорбента оказало влияние ее распространенность на территории Российской Федерации, что обуславливает ее использование для сбора нефтепродуктов. Например, опоки встречаются на Урале и в Зауралье, на юге России и на других ее территориях. Характерными особенностями опоки являются высокая удельная поверхность и пористость, высокая механическая устойчивость, развитая пористая структура, механическая прочность, устойчивость к воздействию кислот и щелочей, а также дешевизна и доступность, что делает экологически и экономически выгодным использование этого природного сорбента в качестве носителя микроорганизмов в процессах локализации аварийных разливов нефти [4, 5].

В работе [6] рассмотрен ряд характеристик опоки Каменоярского месторождения Астраханской области, в т. ч. удельной поверхности $730 \text{ м}^2/\text{г}$, что позволяет рассматривать ее в качестве нефтесорбента.

Целью исследования является изучение нефтеемкости этого природного сорбента и влияния различных факторов (фракционного состава сорбента, температуры окружающей среды, природы загрязнителя) на эффективность сорбции нефти и нефтепродуктов.

Объекты и методы исследований

Объектом исследований является сорбент на основе природного минерала – опоки, добываемого на Центрально-Каменоярском месторождении Астраханской области.

С целью определения влияния размера гранул на нефтеемкость сорбента исследовались узкие фракции опоки с разным гранулометрическим составом: фракции менее 1 и 2,5 мм.

Основным критерием для выбора нефтесорбента является нефтеемкость (масса нефти или нефтепродукта, которую способен поглотить 1 кг сорбента).

Характеристика нефтепродуктов

Petroleum products characteristics

Характеристика нефтепродуктов	Бензиновая фракция АГПЗ 100–180 (190) °C	Дизельная фракция АГПЗ 250–350 °C	Масло турбинное с хранилища «Кигач»	Мазут АГПЗ > 350 °C	Обводненная нефть месторождения им. Корчагина	Методика анализа
Плотность ρ_4^{20} , кг/м ³	751,1	829	869,9	996,5	823	ГОСТ 3900–85
Вязкость, мм ² /с	$\nu(20) = 0,81$	$\nu(20) = 2,62$	$\nu(40) = 29,7$; $\nu(70) = 13,77$	$\nu(50) = 2,5$	$\nu(20) = 6,08$	ГОСТ 33–2016
Содержание воды, масс. %	0	0	0	0	7,2	ГОСТ 2477–2014

Влияние гранулометрического состава на нефтеемкость сорбента изучали при температурах –5, 20, 40 °C. Для определения нефтеемкости сорбента применяли статический метод, при котором сорбент во время контактирования с нефтепродуктом не подвергался механическому перемешиванию.

Методика испытания

Навеску сорбента массой 100 г помещали в емкость и заливали нефтепродуктом. Выдерживали

исследование нефтеемкости опоки изучали при контактном воздействии нефти и нефтепродуктов: обводненная нефть месторождения им. Корчагина, бензиновая 100–180 (190) °C и дизельная 250–350 °C фракции Астраханского газоперерабатывающего завода (АГПЗ), масло турбинное с хранилища «Кигач», мазут АГПЗ.

Выбор нефтепродуктов связан не только с различиями в физико-химических свойствах нефтепродуктов, но и с вероятностью разливов и проблемами их устранения.

Для лучшего понимания эффективности поглощения нефти и нефтепродуктов сорбентами, были определены плотность, вязкость и содержание влаги (табл.).



Рис. 1. Испытание фракции сорбента с размером частиц менее 1 мм

Fig. 1. Sorbent fraction test with particle size < 1 mm

Нефтеемкость рассчитывали по формуле [7]:

$$HE = \frac{m_1}{m_2}, \text{ г/г},$$

где m_1 – масса нефтепродукта, поглощенного сорбентом, г; m_2 – масса сорбента до сорбции, г.

Результаты лабораторных исследований нефтеемкости опоки

Анализ результатов испытаний показал, что на поглотительные способности природных опоков влияют гранулометрический состав сорбента, тем-

пература и вязкостные характеристики нефтепродуктов.

На рис. 2 представлены результаты определения нефтеемкости фракций сорбента с размером частиц менее 1 и 2,5 мм при температуре 20 °C.

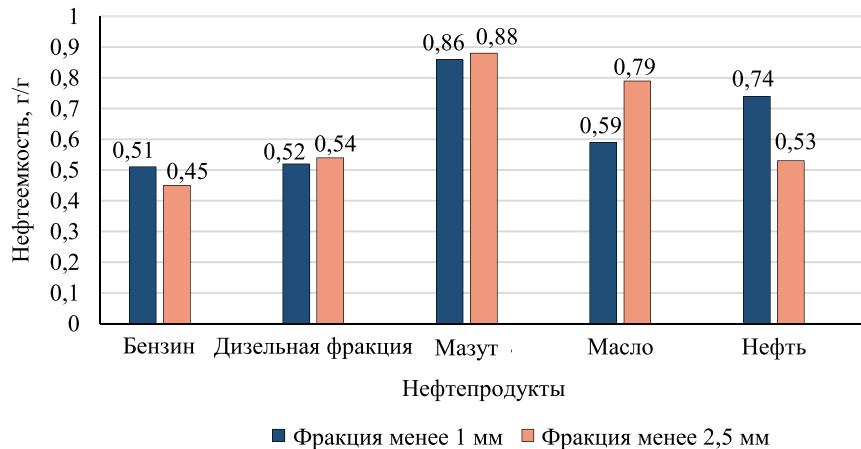


Рис. 2. Нефтеемкость сорбента при температуре 20 °C

Fig. 2. Oil capacity of the sorbent at a temperature of 20°C

Во всех случаях наилучший результат нефтеемкости сорбента достигается при воздействии мазута. Как высоковязкое вещество, мазут хорошо контактирует с разными фракциями сорбента и образует устойчивую смесь. Для фракции менее 2,5 мм при воздействии масла достигается НЕ = 0,79 г/г, что говорит о протекании внешней адсорбции.

Относительно невысокие показатели нефтеемкости (0,45–0,54 г/г) при воздействии бензина и дизельного топлива связаны с их высокой испаряемостью.

Присутствие в нефти воды (около 7 %) в некоторой степени ускоряет процесс поглощения, но при

этом не обеспечивает высокий показатель нефтеемкости. В этом случае имеют место внешняя и внутренняя адсорбция.

В случае испытания фракции менее 1 мм нефтеемкость при воздействии нефти выше, чем масла. Возможно, это достигается за счет лучшего поглощения как воды, так и менее вязкой нефти.

На рис. 3 представлен анализ нефтеемкости фракций сорбента с размером частиц менее 1 и 2,5 мм при температуре –5 °C.

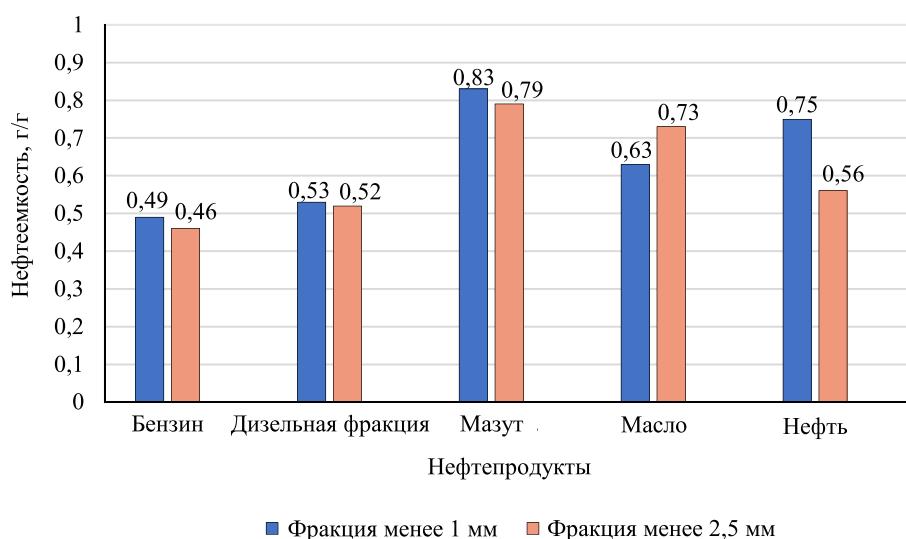


Рис. 3. Нефтеемкость сорбента при температуре –5 °C

Fig. 3. Oil capacity of the sorbent at a temperature of –5°C

Аналогичный эффект достигается при более низких температурах. Но при сравнении с результатами при 20 °C значения нефтеемкости сорбента ниже. Низкая температура снижает сорбционную способность сорбента. При этом относительно высокие показатели нефтеемкости связаны с повы-

шением плотности и вязкости нефтепродуктов при минусовой температуре.

На рис. 4 представлен анализ нефтеемкости фракций сорбента с размером частиц менее 1 и 2,5 мм при температуре 40 °C.

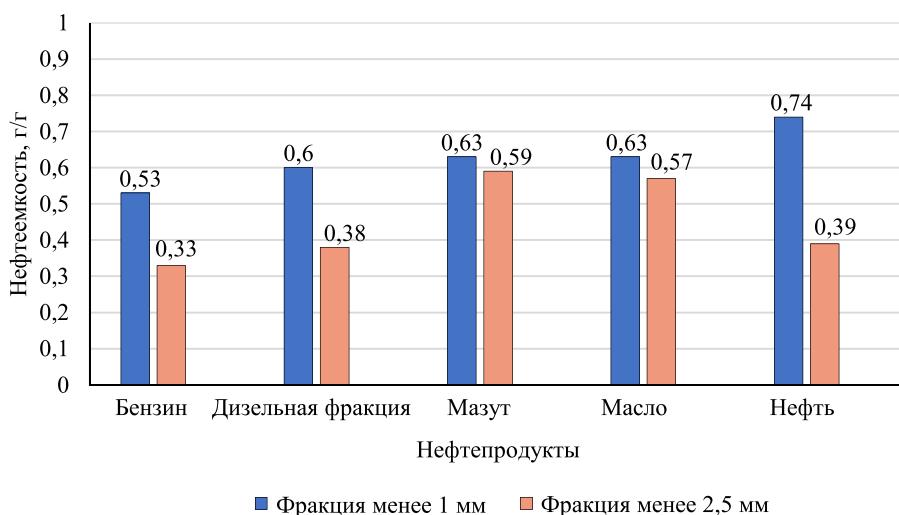


Рис. 4. Нефтеемкость сорбента при температуре 40 °C

Fig. 4. Oil capacity of the sorbent at a temperature of 40°C

При температуре 40 °C наблюдается противоположный эффект. В этом случае нефтеемкость сорбента обеспечивалась в основном за счет внутренней адсорбции нефтепродуктов независимо от гранулометрического состава сорбента. Вязкость и плотность нефтепродуктов увеличились, и эффект внешней адсорбции и адгезии был минимален.

Заключение

Лабораторные испытания показали взаимосвязь нефтеемкости от температуры, вязкости и плотности нефтепродуктов и гранулометрического состава самих сорбентов:

1. Наибольшая нефтеемкость сорбента (0,79–0,88 г/г) при воздействии различных нефтепродуктов достигается фракцией с размером частиц менее

2,5 мм.

2. Установлено, что наилучший поглотительный эффект по нефтеемкости достигается в присутствии высоковязких нефтепродуктов (мазута, масла) вследствие влияния внешней адсорбции и адгезионного действия.

3. Установлено влияние температуры на процесс сорбции. При низких температурах (−5 °C) достигнут наибольший сорбционный эффект вследствие влияния внешней адсорбции, повышения адгезионного эффекта вследствие роста вязкости нефтепродукта.

4. Построенные диаграммы зависимости нефтеемкости от температуры позволяют спрогнозировать сорбционный эффект опоков при различных температурах для разных нефтепродуктов.

Список источников

- Улитин М. В., Филиппов Д. В., Федорова А. А. Поверхностные явления. Адсорбция: учеб. пособие. Иваново: Иванов. гос. хим.-технол. ун-т, 2014. 204 с.
- Журов М. М. Технология получения и исследования свойств микродисперсного гидрофобного адсорбента на основе бентонитовой глины для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов // Вестн. Ун-та граждан. защиты МЧС Беларуси. 2017. Т. 1, № 2. С. 203–214.
- Мешков Н. и др. Радиоэкологические и медико-биологические последствия радиационного воздействия. СПб.: Наука, 2012. 234 с.
- Самойлов Н. А., Иорданский А. Л., Ольхов А. А., Консейсао А. А. Д. Анализ работы волокнистых сорбентов для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов // Башкир. хим. журн. 2020. Т. 27, № 3. С. 52–61.
- Федотова А. С., Мелкозеров В. М. Технологические аспекты очистки и рекультивации почв агробиоценозов при нефтерозливах // Вестн. КрасГАУ. 2017. № 1 (124). С. 85–91.
- Хрестенко Р. В., Сахарова А. А., Азаров В. Н. Использование песка и опоки для сбора разливов и проливов нефтепродуктов на урбанизированных территориях // Инж. вестн. Дона. 2019. № 9. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-peska-i-opoki-dlya-sbora-razlivov-i>

prolivov-nefteproduktov-na-urbanizirovannyh-territoriyah (дата обращения: 22.10.2023).

7. Лим Л. А., Реутов В. А., Руденко А. А., Чудовский А. С. Нефтеемкость сорбента: проблема выбора методики

определения // Успехи современного естествознания. 2018. № 10. С. 144–150. URL: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=36896> (дата обращения: 21.10.2023).

References

1. Ulitin M. V., Filippov D. V., Fedorova. A. A. *Poverhnostnye javlenija. Adsorbciya: uchebnoe posobie* [Surface phenomena. Adsorption: a textbook]. Ivanovo, Ivanov. gos. him.-tehnolog. un-t, 2014. 204 p.
2. Zhurov M. M. *Tehnologija poluchenija i issledovanije svojstv mikrodispersnogo hidrofobnogo adsorbenta na os-nove bentonitovoj gliny dlja likvidacii avarijnyh razlivov nefti i nefteproduktov* [Technology for the production and investigation of the properties of a microdisperse hydrophobic adsorbent based on bentonite clay for the elimination of accidental oil and petroleum product spills]. *Vestnik Universiteta grazh-danskoj zashchity MChS Belarusi*, 2017, vol. 1, no. 2, pp. 203–214.
3. Meshkov N. i dr. *Radiojekologicheskie i medikobiologicheskie posledstvija radiacionnogo vozdejstvija* [Radio-ecological and medicobiological consequences of radiation exposure]. Saint-Petersburg, Nauka Publ., 2012. 234 p.
4. Samojlov N. A., Iordanskij A. L., Ol'gov A. A., Konsejsao A. A. D. *Analiz raboty voloknistyh sorbentov dlja likvidacii avarijnyh razlivov nefti i nefteproduktov* [Analysis of the work of fibrous sorbents for the elimination of accidental oil and petroleum product spills]. *Bashkirskij himicheskij zhurnal*, 2020, vol. 27, no. 3, pp. 52–61.
5. Fedotova A. S., Melkozerov V. M. *Tehnologicheskie aspekty ochistki i rekul'tivacii pochv agrobiocenozov pri nefterozlivah* [Technological aspects of soil purification and reclamation of agrobiocenoses during oil spills]. *Vestnik KrasGAU*, 2017, no. 1 (124), pp. 85–91.
6. Hrestenko R. V., Caharova A. A., Azarov V. N. *Ispol'zovanie peska i opoki dlja sbora razlivov i prolivov nefteproduktov na urbanizirovannyh territorijah* [The use of sand and flask to collect spills and spills of petroleum products in urbanized areas]. *Inzhenernyj vestnik Dona*, 2019, no. 9. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-peska-i-opoki-dlya-sbora-razlivov-i-prolivov-nefteproduktov-na-urbanizirovannyh-territoriyah> (accessed: 22.10.2023).
7. Lim L. A., Reutov V. A., Rudenko A. A., Chudovskij A. S. *Nefteemkost' sorbenta: problema vybora metodiki opredelenija* [Oil capacity of the sorbent: the problem of choosing the method of determination]. *Uspehi sovremenного estestvoznanija*, 2018, no. 10, pp. 144–150. Available at: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=36896> (accessed: 21.10.2023).

Статья поступила в редакцию 22.01.2024; одобрена после рецензирования 29.01.2024; принятa к публикации 07.02.2024
The article was submitted 22.01.2024; approved after reviewing 29.01.2024; accepted for publication 07.02.2024

Информация об авторах / Information about the authors

Ирина Владимировна Савенкова – кандидат технических наук, доцент; доцент кафедры химической технологии переработки нефти и газа; Астраханский государственный технический университет; sirvht@mail.ru

Irina V. Savenkova – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor; Assistant Professor of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing; Astrakhan State Technical University; sirvht@mail.ru

Надежда Анатольевна Пивоварова – доктор технических наук, профессор; заведующий кафедрой химической технологии переработки нефти и газа; Астраханский государственный технический университет; nadpivot@mail.ru

Nadezda A. Pivovarova – Doctor of Technical Sciences, Professor; Head of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing; Astrakhan State Technical University; nadpivot@mail.ru

Екатерина Николаевна Абакумова – магистрант кафедры химической технологии переработки нефти и газа; Астраханский государственный технический университет; katerina20012305@mail.ru

Ekaterina N. Abakumova – Master's Course Student of the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing; Astrakhan State Technical University; katerina20012305@mail.ru

