

На правах рукописи

ПОГАДАЕВА НАДЕЖДА ИГОРЕВНА

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ НЕФТЯНЫХ ПРИМЕСЕЙ И ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ
СРЕД СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО ОСАДКА
ВОДООЧИСТКИ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск - 2010

Работа выполнена в лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Сироткина Екатерина Егоровна

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор
Иванов Виктор Григорьевич

кандидат химических наук
Кадычагов Петр Борисович

Ведущая организация: ОАО «ТомскНИПИнефть»

Защита состоится «3» марта 2010 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 при Институте химии нефти СО РАН по адресу: 634021, г. Томск, пр. Академический, 3, конференц-зал.
Fax: (382-2)49-14-57
E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии нефти СО РАН.

Автореферат разослан «19» января 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сагаченко Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

К настоящему моменту известно, что нефть и нефтепродукты (НП) являются самым распространенным видом загрязнения. Нефтепромыслы, предприятия по переработке и транспорту НП, огромная сеть нефтебаз и автозаправочных станций, неизбежные сбросы технологических отходов, производственные аварии – все это оказывает отрицательное воздействие на окружающую среду. Сложность состава нефтесодержащих вод и наличие сопутствующих загрязнений, таких, как фенолы, поверхностно-активные вещества (ПАВ), взвешенные дисперсные вещества, обуславливают сложность процесса очистки промышленных стоков нефтехимической отрасли.

Для очистки сточных вод применяют механические, физико-химические и биологические методы. Успех процесса сорбционной очистки, относящейся к физико-химическим методам, во многом определяется выбором сорбента. В качестве твердых сорбентов в настоящее время применяют различные природные, искусственные и синтетические материалы. Критический анализ литературных данных по исследованию и использованию дисперсных сорбентов и фильтрующих материалов показал, что поиск новых сорбционных материалов для эффективного извлечения нефтепродуктов, а также фенола из сточных вод остается все еще актуальным.

В данной работе для очистки водных сред от НП и фенола предложены недорогие вещества: железосодержащий осадок (ЖСО), получаемый из отходов водоочистки, и алюмосиликатные микросферы (АС МС), образующиеся при сжигании угля на теплоэлектростанциях (ТЭС).

Цель работы состояла в исследовании закономерностей сорбции нефтяных примесей и фенола из водных сред с использованием ЖСО и АС МС.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Изучить основные физико-химические свойства ЖСО и АС МС;
- Изучить сорбционные свойства ЖСО и АС МС в процессах извлечения растворенных и эмульгированных нефтепродуктов, а также фенола из водных сред;
- Изучить влияние температурной обработки ЖСО и АС МС на их сорбционные свойства;
- Определить закономерности сорбции НП и фенола из водных сред;
- Предложить пути модификации изучаемых дисперсных сорбентов для улучшения их эксплуатационных свойств.

Защищаемые положения:

- Характеристика сорбентов на основе ЖСО и АС МС, их использование для очистки водных сред от нефтепродуктов и фенола.
- Влияние температурной активации на сорбционные свойства ЖСО и АС МС.
- Закономерности сорбции нефтепродуктов и фенола сорбентами на основе ЖСО и АС МС.
- Результаты испытаний сорбентов на промышленных сточных водах.

Научная новизна работы.

Впервые исследованы сорбционные свойства ЖСО, выделенного на станции обезжелезивания подземных вод, в процессах извлечения НП и фенола из водных сред и установлено, что термическая активация дисперсного ЖСО при 250 °С приводит к увеличению степени извлечения данных загрязнителей.

Установлено, что механическое смешивание двух сорбционных материалов, мелкодисперсного ЖСО (диаметр частиц 0,03-0,06 мкм) с АС МС (диаметр частиц 100-500 мкм), в результате чего частицы ЖСО равномерно распределяются на поверхности более крупных частиц АС МС, приводит к увеличению степени извлечения НП и фенола из водных сред.

Отмечен послойный механизм сорбции НП на поверхности ЖСО: вначале сорбируются высокомолекулярные компоненты нефтей, затем степень извлечения повышается за счет сорбции низкомолекулярных легких УВ нефти.

Показано, что модификация дисперсных сорбентов путем получения криогель-сорбента (КС) и гранул с улучшенными эксплуатационными характеристиками позволяет сохранить сорбционные свойства по НП и фенолу на уровне дисперсных сорбентов.

Практическая значимость полученных результатов.

Сорбенты, исследованные при выполнении диссертационной работы, были применены для очистки сточных вод на очистных сооружениях Мыльджинского газоконденсатного месторождения (МГКМ). Фильтры, на основе разработанных сорбентов, обеспечивают очистку промышленных стоков от нефтепродуктов, фенола, а также взвешенных частиц и ионов железа до предельно допустимых норм. Полученные сорбенты также могут использоваться на предприятиях нефтехимической и нефтеперерабатывающей отрасли для очистки оборотных и сточных вод от НП и фенола.

Апробация работы.

Основные результаты исследований докладывались на VI и VII Международных конференциях «Химия нефти и газа» (Томск 2006, 2009); Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск 2006); VIII и IX Всероссийских научно-практических конференциях студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск 2007, 2008); IV Всероссийской научной молодежной конференции «Под знаком Σ » (Омск 2007); 4^{ой} Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск 2007); 6-м Международном симпозиуме «Контроль и реабилитация окружающей среды: КРОС-2008» (Томск 2008), X Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск 2009), VI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск 2009).

Полученные результаты вошли в отчет Института химии нефти СО РАН по научно-исследовательской работе «Разработка экологически безопасных способов очистки нефтезагрязненных вод и грунта с применением физико-химических и микробиологических методов» за 2007-2009 гг.

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, материалы 7 докладов и тезисы 2 докладов в трудах международных и российских конференций.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 разделов, заключения, основных выводов, списка литературы. Основное содержание работы изложено на 120 страницах машинописного текста и включает 44 рисунка, 22 таблицы, список используемых литературных источников из 137 наименований и 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи исследования.

В первой главе приведен обзор научной литературы, рассмотрены возможные пути загрязнения сточных вод нефтепродуктами и фенолами, приведены современные методы извлечения данных загрязнителей из водных сред, а также сравнительный анализ их экологической и технологической эффективности.

Проведен критический анализ имеющихся литературных данных о дисперсных сорбентах и фильтрующих материалах, который показал, что сохраняется необходимость в поиске новых сорбционных материалов для извлечения нефтепродуктов, а также фенола из сточных вод.

Так, существующий ряд работ по синтезу и изучению физико-химических свойств гидроксидов трехвалентного железа показывает, что в зависимости от способа получения и дальнейшей термической обработки гидроксид железа (III) имеет различную структуру и сорбционную активность.

В связи с этим, в качестве сорбента для извлечения НП и фенола из водных сред, большой интерес представляет минеральный осадок, образующийся при обезжелезивании подземных вод, основной фазой которого является оксид-гидроксид железа (III).

Из анализа литературных данных также известно, что для очистки воды от плавающих на поверхности НП широко применяются отходы, образующиеся при сжигании угля на ТЭС, а именно алюмосиликатные полые микросферы - АС МС, которые также могут представлять интерес при использовании их для извлечения эмульгированных НП из водных сред.

Во второй главе дана характеристика объектов и методов исследования.

При проведении эксперимента в качестве модельных систем использовались искусственно приготовленные водонефтяные эмульсии, а также эмульсии НП и нефтяных фракций, растворы углеводородов и фенола в воде. Для их приготовления использовались: нефть Западно-Ключевского месторождения, относящаяся к нефтено-метановому типу и по своим свойствам близкая к нефтям наиболее освоенных месторождений Западной и Восточной Сибири; товарные нефтепродукты: бензин АИ-92 (ГОСТ Р 51105-97), дизельное

топливо зимнее (ГОСТ 305-82) и моторное масло М10-Г2к (ГОСТ 8581-78); фенол ЧДА (ТУ 6-09-40-3245-90).

Сорбцию НП и фенола проводили как в статических, так и в динамических условиях. Для анализа очищаемой воды на присутствие эмульгированных и растворенных нефтяных примесей до и после процесса сорбции использовался метод экстракции с ИК-окончанием (ПНД Ф 14.1:2.5-95) и хромато-масс-спектрологии (ХМС). Количественное содержание фенола определяли с использованием УФ-спектрофотометра Uvicon 943 и броматометрического метода анализа.

Для исследования свойств ЖСО и АС МС использовались такие физико-химические методы анализа как ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ (РСА), дифференциально-термический анализ (ДТА), электронно-микроскопический анализ, спектроскопия электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР). Для определения удельной поверхности и распределения пор по размерам применяли анализатор СОРБОМЕТР-М и аналитический метод определения суммарного объема пор (ГОСТ 17219-71).

Третья глава посвящена изучению физико-химических характеристик ЖСО и АС МС.

Характеристика железосодержащего осадка.

Изучаемый в данной работе ЖСО образуется на станциях водоподготовки артезианской воды Западно-Сибирского водного бассейна водозабора Томского Академгородка и является отходом производства.

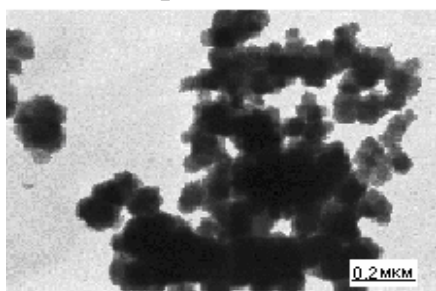


Рисунок 1 - Электронно-микроскопический снимок минерального осадка, увеличение 58 тыс.

ЖСО во влажном состоянии представляет собой гелеобразные массы светло-коричневого цвета, при высыхании твердеет в виде агломератов, которые легко растираются в тонкодисперсный порошок. Электронно-микроскопические исследования исходного образца осадков показали, что образец имеет полидисперсный состав, при этом основу порошка составляют частицы средним размером 0,032 мкм, а размер агрегатов, образующихся в результате слипания первичных частиц,

определяется в пределах от 0,368 до 1,72 мкм (рис.1).

Основная фаза минерального осадка представлена гидратированным оксидом трехвалентного железа - $Fe_2O_3 \cdot (H_2O)_n$, при этом спектры дифракций рентгеновских лучей рентгеноструктурного анализа осадка, высушенного при комнатной температуре, указывают на аморфную структуру. На кривой ДТА, при постепенном нагреве образца до 1000 °С, наблюдаются эндотермический эффект при 131 °С и экзотермический эффект при 332 °С, соответствующие десорбции сорбированной (12,4 % мас.) и структурированной воды (около 2,3 % мас.) из осадка. Таким образом, с учетом потерь воды, которая составляет 14,7 % мас., формулу основной фазы осадка можно записать в виде $Fe_2O_3 \cdot (H_2O)_{1,56}$.

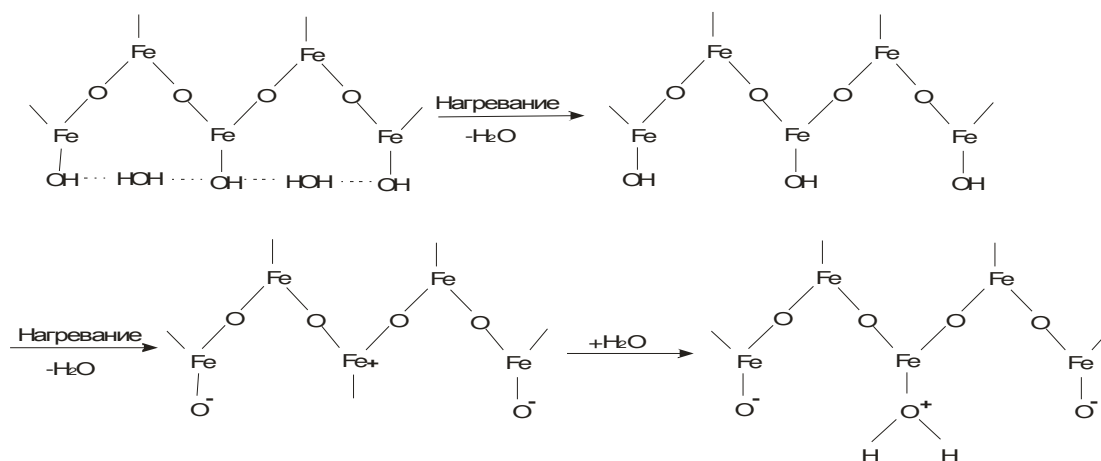
Температурная обработка исходного воздушно-сухого образца ЖСО (ЖСО-25) в изотермическом режиме сопровождается не только изменением содержания воды в образце, что подтверждается методами ИК-спектроскопии и ДТА, но и изменением удельной поверхности и пористости материала (табл.1).

Так, при прокаливании ЖСО-25 в интервале температур 25-300 °С (атмосфера – воздух, продолжительность - 3 ч.) наблюдается снижение удельной поверхности образца, что в свою очередь объясняется появлением более крупных мезопор и исчезновением микропор, а также увеличением среднего диаметра частиц, рассчитанного из величины удельной поверхности материала по уравнению: $d = 6/(\rho \cdot A)$, где d – диаметр сферических частиц, м; ρ – насыпная плотность частиц, г/м³; A - удельная поверхность, м²/г. Другими словами, температурная обработка осадка приводит к удалению межкаркасной воды, что ведет к слипанию и формированию более крупных частиц. При этом необходимо отметить, что процесс удаления воды при прокаливании ЖСО свыше 200 °С является необратимым.

Таблица 1 - Характеристика ЖСО различной температурной обработки

Тем-ра обработки образца, °С	Уд. пов-ть, м ² /г	Сум. объем пор, см ³ /г	Размер пор, d, нм	Объем микропор <2нм, см ³ /г	Средний размер частиц, мкм
25	230	1,258	4	0,004583	0,036
180	171	1,756	4	0,001302	0,046
220	151	1,642	4	Отс.	0,046
250	135	1,871	4 и 21	Отс.	0,053
300	148	1,965	4 и 21	Отс.	0,061

На основании проведенных исследований и литературных данных, можно предположить, что осадок представляет собой пакет полимерных макромолекул $(OH)_2=Fe-O-Fe(OH)-O-...-Fe=(OH)_2$, имеющий следующую структуру, которая может изменяться при нагревании:



На основании полученных результатов можно сказать, что сорбционные свойства исходного ЖСО, в случае его термообработки, могут быть существенно изменены. Например, из литературных данных известно, что существует взаимосвязь между сорбционной способностью и наличием парамагнитных центров – с термообработкой происходит увеличение количества парамагнитных центров, что приводит к увеличению сорбционной емкости.

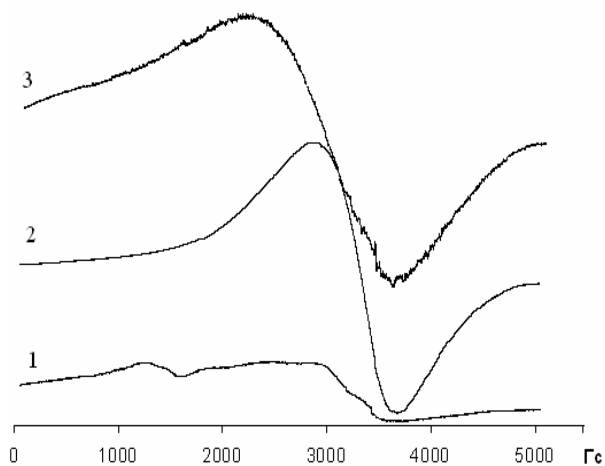


Рисунок 2 - Спектры ЭПР образцов ЖСО до (1) и после (2 и 3) прокаливания при 250⁰С. Спектры 1 и 2 сняты при комнатной температуре, 3 при температуре жидкого азота (77К)

Спектры ЭПР образцов ЖСО-25 и ЖСО-250, снятые при комнатной температуре, имеют симметричную форму с шириной линии ΔH около 700 Гс ($g = 2.05$). При этом на ЭПР спектре ЖСО-250 отмечается интенсивный пик, соответствующий высокому содержанию парамагнитных центров (рис.2). При низкой температуре (77К) спектр ЭПР образца ЖСО-250 значительно уширяется (ΔH около 1500 Гс), а g -фактор увеличивается до 2.2. Такое поведение спектров ЭПР хорошо изучено и характерно для суперпарамагнитных частиц. Так как основной фазой образцов является

железо, то эти спектры можно отнести к ионам Fe^{3+} .

Использование микродифракционного анализа образцов позволило выявить у ЖСО, прокаленного при 250 °С (ЖСО-250), значительное количество оксидных форм железа ($\alpha-Fe_2O_3$) - гематита, который является парамагнитной и наиболее устойчивой из форм трехвалентного оксида железа, а также наличие оксида железа γ -формы - $\gamma-Fe_2O_3$ (рис.3).

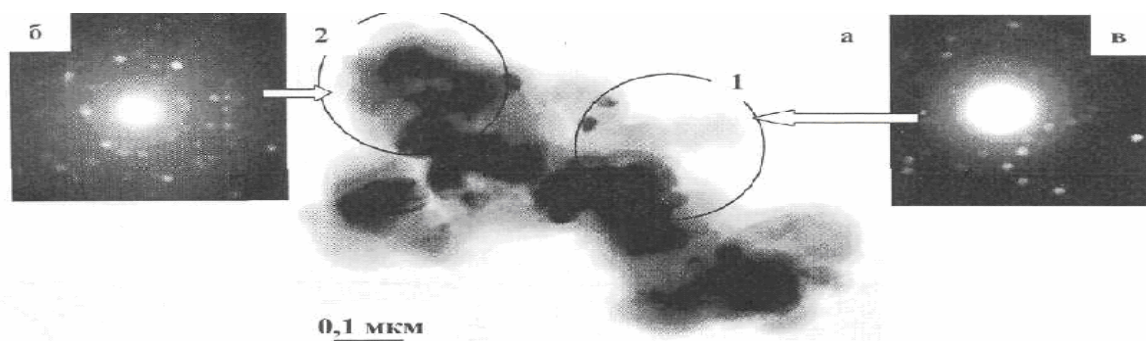


Рисунок 3 - Электронно-микроскопическое изображение частиц ЖСО-250; а - светлое поле; б, в – микроэлектроннограммы, полученные с участков 1 и 2. Участок 1 – частицы порошка состава $\alpha-Fe_2O_3$; участок 2 – частицы порошка состава $\gamma-Fe_2O_3$

Таким образом, полученные результаты анализа ЖСО позволяют сделать предположение, что наиболее высокими сорбционными свойствами будет обладать образец ЖСО, прокаленный при 250 °С. Прокаливание ЖСО при

более высоких температурах ведет к полному удалению воды из структуры осадка и образованию чистых оксидов железа с потерей сорбционных свойств образца.

Характеристика алюмосиликатных микросфер.

Вторым из исследуемых материалов являются АС МС, которые образуются при пылеугольном сжигании твердого топлива на Новосибирской ТЭС. АС МС являются товарным продуктом (АСПМ-500 ТУ 5717-001-11843-486-2004) и состоят из сферических гранул с гладкой внешней поверхностью размером 20-500 мкм и насыпной плотностью 380-420 кг/м³. Химический состав АС МС приведен в табл. 2. Газовая фаза внутри микросфер состоит в основном из азота, кислорода, оксида углерода и водяного пара.

Таблица 2 - Химический состав АС МС

Содержание оксидов, массовая доля в %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	K ₂ O
60-70	20-30	2-4	1-3	0,5-1	0,5-2	0,1-2

Прокаливание исходного образца АС МС в изотермическом режиме в интервале температур 25-250 °С не сопровождается значительным изменением удельной поверхности и пористости образца (табл.3), что вероятно связано с образованием данного материала АС МС на ТЭС при температурах свыше 1000 °С. На дериватограмме АС МС при его анализе с помощью ДТА наблюдается эндотермический эффект при 125 °С, соответствующий незначительному удалению воды из пор материала (около 3 % мас.), которая может сорбироваться на АС МС в процессе их выделения из зольных отходов с использованием декантаторов, отстойников, гидроциклонов и др.

Таблица 3 – Характеристика АС МС различной температурной обработки

Тем-ра обработки образца, °С	Уд. пов-ть, м ² /г	Сум. объем пор, см ³ /г	Размер пор, d, нм	Объем микропор <2нм, см ³ /г
25	0,431	0,670	4 и 5,3	Отс.
150	0,431	0,698	4 и 5,3	Отс.
250	0,433	0,735	4 и 5,4	Отс.

Получение гранул и криогель-сорбента.

Для улучшения эксплуатационных свойств мелкодисперсного сорбента на основе ЖСО проводили его модификацию путем получения гранул и криогель-сорбента (КС) с различными связующими добавками.

Грануляцию, процесс превращения дисперсного материала в гранулы определенной величины проводили в Томском политехническом университете методом окатывания на вращающихся поверхностях с добавлением связующих,

которые играют пластифицирующую роль, т. е. ускоряют накатывание материала и повышают прочность гранул. В качестве связующих добавок были использованы: жидкое стекло (Na_2SiO_3) и поливиниловый спирт (ПВС). На основе ЖСО-250 были получены гранулы диаметром от 0,5 до 5 мм.

Приготовление КС (разработка велась совместно с лабораторией коллоидной химии Института химии нефти СО РАН) проводили путем криогенной обработки смеси, нанесенной на нетканый материал, состоящей из дисперсного ЖСО, ПВС, используемого в качестве связующего, и глицерина, добавляемого для придания образцу эластичных свойств. Формирование пористой структуры криогеля происходит за счет удаления части воды, закристаллизовавшейся во время охлаждения. На рис. 4 приведена фотография КС, полученная методом сканирующей электронной микроскопии.

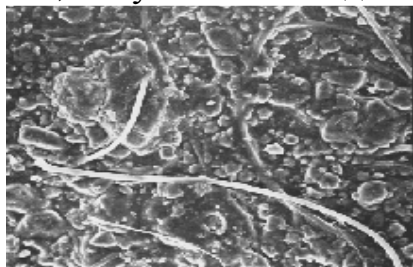


Рисунок 4 – Микрофотография КС, увеличение 100

Предварительную активацию ЖСО при приготовлении КС осуществляли двумя путями: 1) обработкой суспензии ЖСО ультразвуковым диспергатором «Ритона» (мощность – 9 Вт, частота – 50 Гц), 2) термической обработкой дисперсного ЖСО при 250 °С (атмосфера – воздух, продолжительность - 3 ч.). Для сравнения сорбционных свойств ЖСО с синтезированным оксидом трехвалентного железа был также

приготовлен КС на основе товарного оксида железа (III) – Fe_2O_3 , марки чистый (ТУ 6-09-563-74).

В четвертой главе приведены результаты исследования закономерностей сорбции нефти и НП из водных сред с использованием дисперсных сорбентов, а также КС и гранул.

Сорбция нефти и нефтепродуктов с использованием железосодержащего осадка.

Сорбцию НП из модельных смесей с использованием дисперсного ЖСО проводили как в статических, так и в динамических условиях.

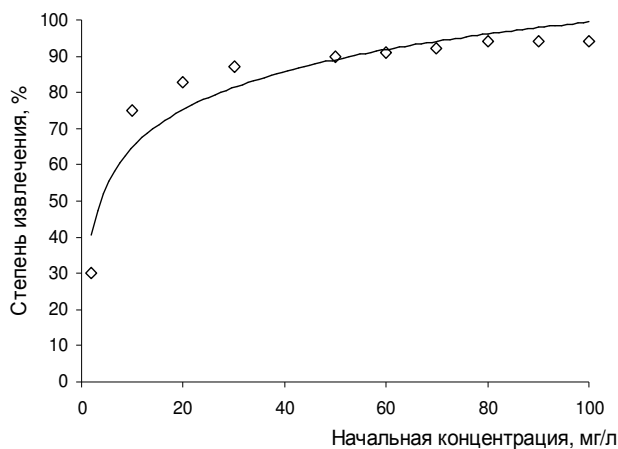


Рисунок 5 - Зависимость степени извлечения от начальной концентрации нефти в воде (время контакта = 45 мин)

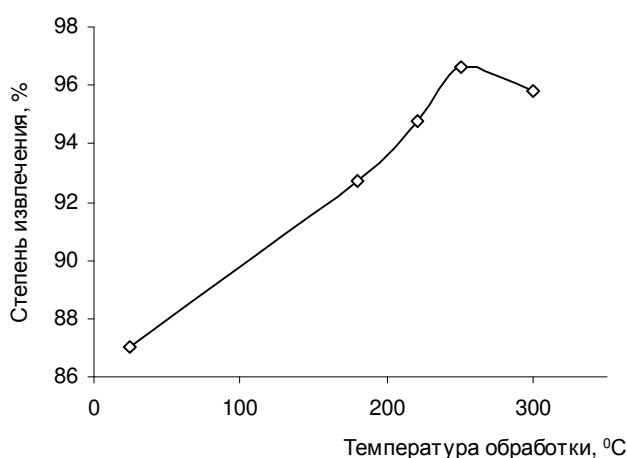


Рисунок 6 - Влияние температурной обработки ЖСО на степень извлечения нефти ($C_{\text{нач.}} = 100$ мг/л)

При извлечении эмульгированной нефти в статических условиях равновесие в системе наступает в течение 45 мин., степень извлечения нефти, при начальной ее концентрации 90 мг/л, достигает 87 %, при массе сорбента 20 г/л (остаточная концентрация нефти в воде после сорбции составляет 11,7 мг/л).

При повышении начальной концентрации эмульгированной нефти увеличивается и степень ее извлечения (рис.5), что, вероятно, связано с процессом коалесценции капель, которые, контактируя с поверхностью ЖСО, удерживаются на ней, обволакивая внешнюю поверхность и заполняя поры сорбента.

Степень извлечения растворенных компонентов нефти несколько ниже, чем эмульгированных и составляет 78 %, при начальной концентрации растворенных НП 12 мг/л.

Как и предполагалось, наиболее высокими сорбционными свойствами обладает активированный осадок ЖСО-250, максимальная степень извлечения нефти из воды для него равна 96,6 %, при этом сорбционная емкость составляет 9,7 мг/г (рис. 6). К увеличению сорбционной емкости ЖСО может приводить как появление мезопор в структуре осадка с большим диаметром, так и образование парамагнитных центров при его температурной обработке.

В условиях динамической сорбции извлечению эмульгированной нефти из воды с использованием ЖСО-250 способствует дополнительная фильтрация через слой сорбента. Степень извлечения с использованием ЖСО-250 в динамических условиях составила 98,5 % (остаточная концентрация нефти в воде 1,5 мг/л).

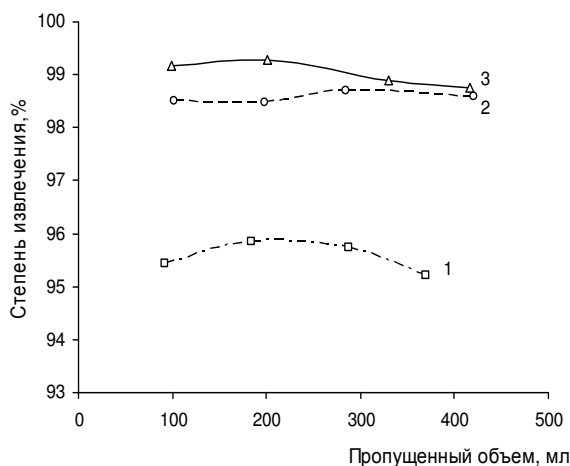


Рисунок 7 - Эффективность извлечения различных НП с использованием ЖСО-250: 1 - бензин; 2 - дизельное топливо; 3 - моторное масло

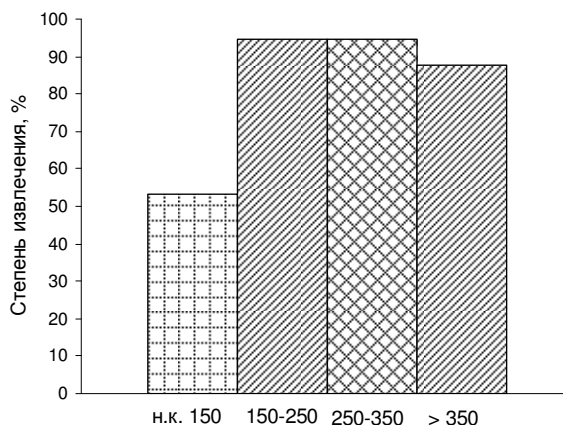


Рисунок 8 - Эффективность извлечения из воды различных фракций Западно-Ключевской нефти ($C_{нач} = 70$ мг/л, время контакта = 60 мин.)

Результаты сорбции различных нефтепродуктов показали, что наиболее высокая степень извлечения наблюдается для моторного масла, а наименьшая величина степени извлечения - для бензина (рис.7). Различия при извлечении таких нефтепродуктов как бензин, дизельное топливо и моторное масло связано с различным углеводородным составом НП и их растворимостью в воде. Так, в составе моторного масла содержание нафтено-парафиновых УВ преобладает

над другими соединениями, в бензине - парафиновые УВ преобладают над ароматическими соединениями. При этом растворимость УВ в воде тем меньше, чем выше их температуры кипения, поэтому степень извлечения легких углеводородов, вследствие их более высокой растворимости в воде, ниже, чем высокомолекулярных тяжелых УВ.

При извлечении из воды фракций нефти, выкипающих при различных температурах (рис. 8), наиболее эффективно удаляются фракции нефти, у которых температуры выкипания равны 150-250 и 250-350 °С, степень извлечения этих фракций составляет 95 %. Легкая фракция нефти, выкипающая до 150 °С, сорбируется хуже.

Таким образом, можно сделать предположение, что при извлечении из воды сложной многокомпонентной смеси углеводородов, которой и является нефть, высокомолекулярные полярные компоненты сорбируются в первую очередь, и затем происходит сорбция низкомолекулярных легких углеводородов.

Однако, при извлечении из воды нефтяной фракции, выкипающей при температуре свыше 350 °С, происходит снижение степени извлечения до 87 %. Это возможно связано с тем, что по мере увеличения молекулярной массы фракции, возрастает в ней содержание молекул со сложной пространственной структурой, размеры которых несоизмеримо больше, чем поры дисперсного сорбента.

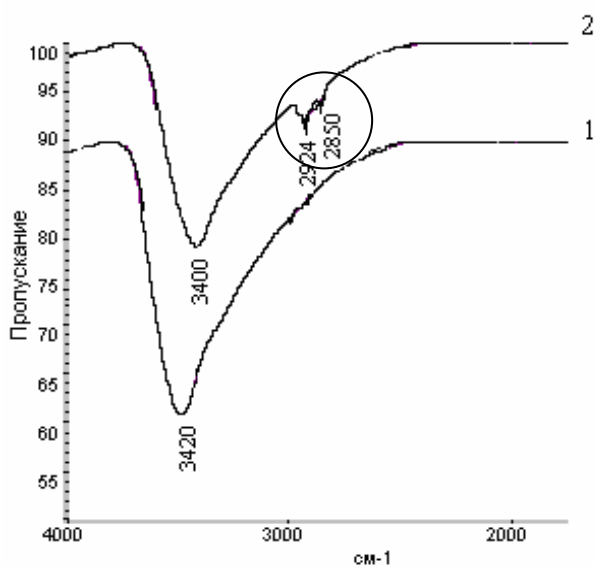


Рисунок 9 – ИК-спектр ЖСО-250 до (1) и после (2) процесса сорбции нефти из воды

Поглощение нефти ЖСО-250 подтверждается также появлением полос поглощения в ИК-спектре сорбента, зарегистрированного после сорбции нефти в области 2924 см^{-1} , характеризующей валентные колебания С-Н групп молекул УВ (рис.9).

Таким образом, на основании проведенных исследований, ЖСО может быть использован как эффективный сорбент для извлечения нефтяных примесей, находящихся в эмульгированном и растворенном состояниях, из водных сред. Извлечение НП происходит за счет процессов коагисценции и сорбции. На основании проведенных исследований и литературных данных можно свидетельствовать о том, что сорбция молекул УВ нефти и НП при взаимодействии с поверхностью ЖСО происходит за счет дисперсионных и электростатических сил. Известно, что сорбция неполярных веществ в основном осуществляется за счет дисперсионных сил, возникающих в результате согласованного движения электронов сближающихся молекул сорбата и сорбента. В случае полярных веществ дисперсионные силы могут дополняться электростатическими силами. Кроме того, так как на поверхности

ЖСО присутствуют гидроксильные группы, благодаря которым сорбция полярных веществ может идти за счет возникновения водородных связей между гидроксильной группой поверхности сорбента и компонентами сорбата.

Очистка воды с использованием алюмосиликатных микросфер.

При извлечении нефтяных примесей из воды алюмосиликатными микросферами, с повышением начальной концентрации нефти в воде степень ее извлечения увеличивается (рис. 10). Данная зависимость связана с процессом коаалесценции капель эмульсии при взаимодействии с поверхностью АС МС и удерживанием на ней.

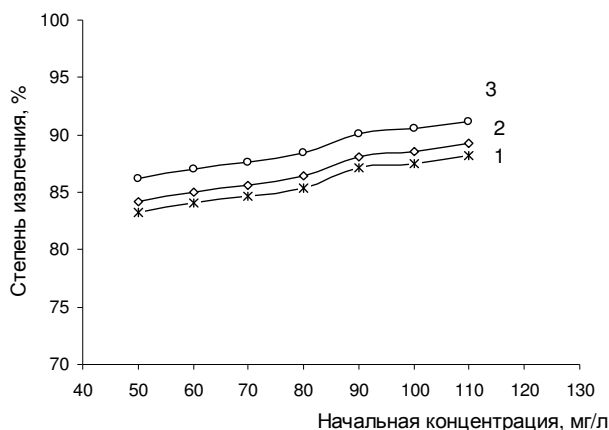


Рисунок 10 - Зависимость степени извлечения от начальной концентрации нефти и температурной обработки АС МС: 1- исх.; 2 – 150⁰С; 3 – 250⁰С

Активация АС МС путем прокаливания в интервале температур 25-250 °С не приводит к значительному увеличению степени извлечения нефти из водных сред (рис. 10) и поэтому является нецелесообразной.

Кроме того, АС МС характеризуются низкой удельной поверхностью и пористостью и эффективны лишь при извлечении эмульгированной нефти из водных сред. Степень извлечения эмульгированной нефти с использованием АС МС составила 90 %, при начальной концентрации нефти 110 мг/л (емкость

сорбента 4,9 мг/г, остаточная концентрация нефти 11 мг/л).

Извлечение нефти из воды с использованием смеси железосодержащего осадка с алюмосиликатными микросферами.

Исследуемые сорбенты (ЖСО и АС МС) обладают относительно высокими показателями степени извлечения нефтяных загрязнителей из водных сред, однако имеют ряд недостатков при их эксплуатации. Так АС МС имеют плотность почти в 1,5 раза легче воды и поэтому всплывают на поверхность, мелкодисперсный ЖСО в процессе динамической сорбции уплотняется, что приводит к снижению скорости потока очищаемой воды. При механическом смешивании ЖСО-250 с АС МС происходит уменьшение насыпной плотности получаемого материала. Одновременно, парамагнитные частицы ЖСО-250 размером 0,03-0,06 мкм равномерно распределяются на поверхности более крупных частиц АС МС (100-500 мкм) за счет электростатических сил (рис.11). Смешивание двух сорбционных материалов проводилось с использованием механической мешалки таким образом, чтобы не было остаточного оседания одного из сорбентов, что было достигнуто при соотношении ЖСО-250 : АС МС - 1:1.

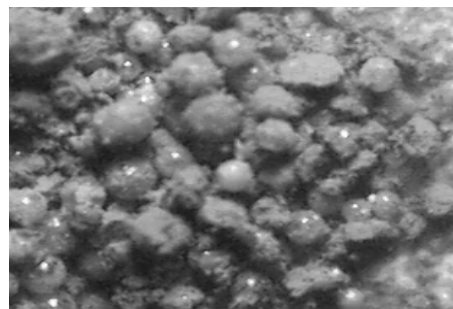


Рисунок 11 – Микрофотография смеси ЖСО-250 с АС МС (1:1), увеличение 1000

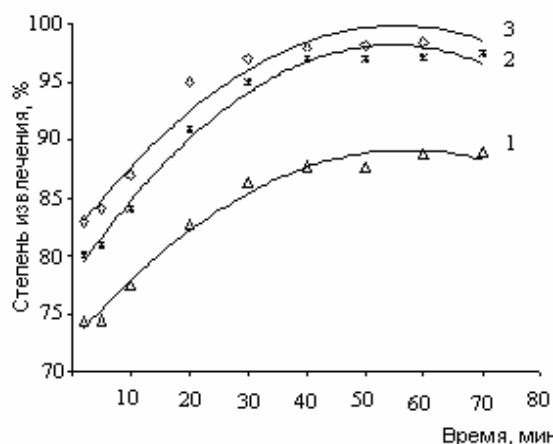


Рисунок 12 - Зависимость степени извлечения нефти от времени контакта для образцов: 1 – АС МС; 2 – ЖСО-250; 3 – ЖСО-250 : АС МС (1:1) ($C_{нач.} = 130$ мг/л)

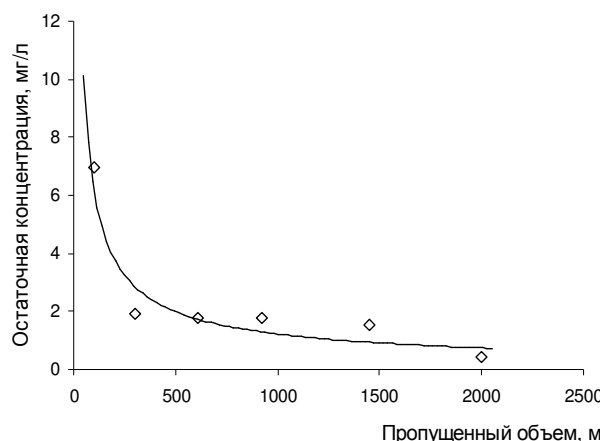


Рисунок 13 - Изменение остаточной концентрации нефти от объема пропущенной воды через смесь ЖСО-250 с АС МС (1:1) ($C_{нач.} = 130$ мг/л)

Как показали исследования, степень извлечения нефти с использованием сорбента на основе механической смеси ЖСО-250 с АС МС повышается по сравнению со степенью извлечения при применении каждого из сорбентов в отдельности, и достигает 99,7 % (рис.12), при этом остаточная концентрация нефти составила 0,39 мг/л (рис. 13).

Динамика процесса сорбции нефтяных примесей из воды в статических условиях указывает на постепенное увеличение степени извлечения со временем процесса (рис.12). В динамических условиях при очистке воды остаточная концентрация нефти снижается с увеличением объема пропущенной воды, следовательно, степень извлечения растет (рис. 13). Полученные зависимости могут быть объяснены ранее высказанным предположением: сначала сорбируются высокомолекулярные полярные компоненты нефти, и затем, степень извлечения повышается за счет более полной сорбции как тяжелых, так и легких УВ нефти.

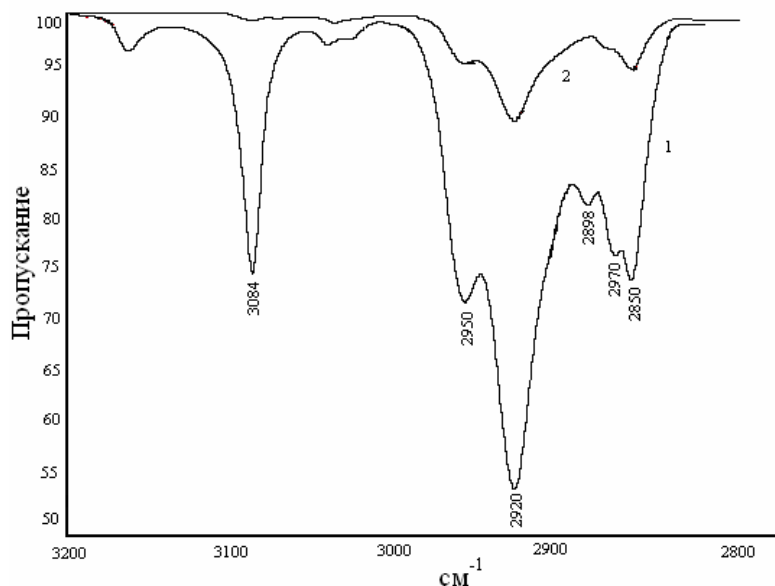


Рисунок 14 – ИК-спектр НП в CCl_4 , экстрагированных из воды до (1) и после (2) процесса сорбции

По данным ИК-спектроскопии структурно-групповой состав экстракта НП, содержащихся в исходной воде, характеризуется преобладанием насыщенных УВ ($2926, 2853$ cm^{-1}) и алифатических структур ($2962, 2872$ cm^{-1}) над ароматическими циклами ($3100-3000$ cm^{-1}). После процесса сорбции нефтепродуктов смесью ЖСО-250 с АС МС (1:1) наблюдается значительное уменьшение интенсивности данных

полос поглощения и практически отсутствует полоса поглощения, характерная для ароматических УВ (рис.14).

Групповой анализ исследуемой воды до и после процесса сорбции с использованием метода хромато-масс-спектрологии также показал, что нефть, содержащаяся в исходной загрязненной воде, характеризуется высоким содержанием алканов. После процесса сорбционной очистки воды содержание всех групп УВ снижается более чем на 99,5 % (табл. 4).

Таблица 4 – Групповой состав углеводородов нефти в исходной и очищенной воде

УВ нефти	Концентрация, мг/л		Степень извлечения, %
	Исходная вода	Очищенная вода	
Σ Метановые УВ	68,85	0,21	99,7
Σ Нафтеновые УВ	19,75	0,05	99,8
Σ Ароматические УВ	41,40	0,08	99,8
Сумма УВ	130	0,44	99,7

Очистка воды от нефтепродуктов с использованием криогель-сорбента и гранул.

Таблица 5 – Результаты очистки воды от нефти с использованием КС ($C_{нач.} = 70$ мг/л, время контакта = 30 мин.)

№ образца КС	Состав КС	Содержание компонентов *, г	Содержание компонентов *, % мас.	Остаточная концентрация нефти, мг/л	Степень извлечения нефти, %																																																
1	ПВС	0,5	5	52,6	24,9																																																
	Глицерин	1	10			2	ЖСО-25	1,6	20	34,2	43,4	ПВС	0,4	5	3	Глицерин	0,8	10	28,7	58,9	ЖСО-25 (УЗ)	1,6	20	ПВС	0,4	5	4	Глицерин	0,8	10	7,2	89,6	ЖСО-250	1,6	20	ПВС	0,4	5	5	Глицерин	0,8	10	52,5	25,1	Fe ₂ O ₃ -250	1,6	20	ПВС	0,4	5	* остаток H ₂ O до 8 г (100 % мас.)		
2	ЖСО-25	1,6	20	34,2	43,4																																																
	ПВС	0,4	5			3	Глицерин	0,8	10	28,7	58,9	ЖСО-25 (УЗ)	1,6	20		ПВС	0,4	5			4	Глицерин	0,8	10	7,2	89,6		ЖСО-250	1,6	20			ПВС	0,4	5	5	Глицерин	0,8		10	52,5	25,1			Fe ₂ O ₃ -250	1,6	20	ПВС	0,4	5	* остаток H ₂ O до 8 г (100 % мас.)		
3	Глицерин	0,8	10	28,7	58,9																																																
	ЖСО-25 (УЗ)	1,6	20																																																		
	ПВС	0,4	5																																																		
4	Глицерин	0,8	10	7,2	89,6																																																
	ЖСО-250	1,6	20																																																		
	ПВС	0,4	5																																																		
5	Глицерин	0,8	10	52,5	25,1																																																
	Fe ₂ O ₃ -250	1,6	20																																																		
	ПВС	0,4	5																																																		
* остаток H ₂ O до 8 г (100 % мас.)																																																					

Предварительные результаты исследований сорбционных свойств КС, полученного на основе ЖСО-25, показали, что в статических условиях степень

извлечения при начальной концентрации нефти 70 мг/л составила 43,4 % (табл.5, образец 2). Степень извлечения нефти криогелем, в состав которого входят только глицерин и ПВС, значительно меньше (табл.5, образцы 1 и 2), что подтверждает непосредственное участие ЖСО в сорбционной очистке воды от нефти.

Предварительная активация дисперсного сорбента путем обработки суспензии ЖСО ультразвуком, а также прокаливанием дисперсного ЖСО при 250 °С приводят к увеличению степени извлечения нефти на 15,5 и 46,2 %, соответственно (табл.5, образцы 3 и 4).

Сравнение результатов исследования сорбционных свойств КС, приготовленного на основе ЖСО-250, с КС, приготовленным на основе товарного оксида железа (III), термообработанного при 250 °С (Fe_2O_3 -250) (табл. 5, образцы 4 и 5), показало, что последний менее эффективен (степень извлечения нефти - 25,1 %). Пониженная сорбционная способность КС на основе товарного оксида железа (III) обусловлена кристаллической структурой (Fe_2O_3 -250) и небольшой удельной поверхностью (порядка 6 м²/г), а следовательно отсутствием порового пространства. Высокая сорбционная емкость КС на основе ЖСО-250 объясняется развитой удельной поверхностью, наличием пор и активных центров в ЖСО-250.

Очистку воды от нефти с использованием гранулированного сорбента проводили в динамических условиях на трех образцах:

образец №1 – мелкодисперсный ЖСО, предварительно прокаленный при температуре 250 °С в течение 3 часов, механически смешивали с АС МС в соотношении 1:1, грануляцию проводили вместе с жидким стеклом (Na_2SiO_3);

образец №2 – механическую смесь ЖСО с АС МС в соотношении 1:1 подвергали грануляции с жидким стеклом, а затем проводили термообработку гранул при температуре 250 °С в течение 3 часов;

образец №3 – мелкодисперсный ЖСО-25 подвергали грануляции, в качестве связующего материала использовался 1% раствор ПВС.

Результаты исследований представлены на рис.15.

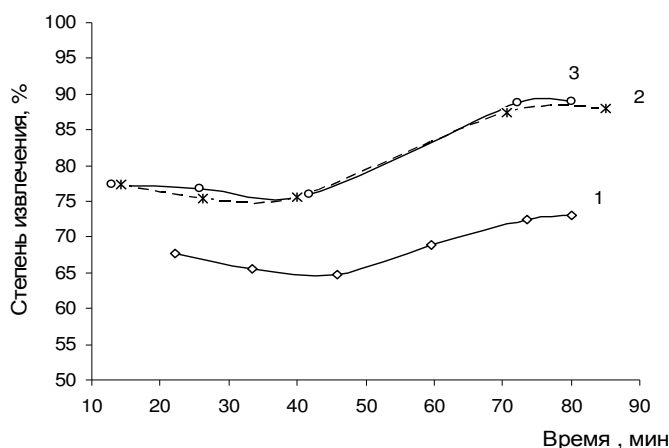


Рисунок 15 - Зависимость степени извлечения нефти от времени контакта для гранулированных сорбентов: 1 – образец №1; 2 – образец №2; 3 – образец №3 ($C_{нач.} = 90$ мг/л)

Сравнение степени извлечения для образцов №1 и №2 выявляет влияние на сорбцию пористости материала. При приготовлении первого образца жидкое стекло, используемое в качестве связующего, блокирует пористую структуру

получаемого сорбента после термообработки, в то время как во втором образце прокаливание осуществляется после гранулирования, формируя поры на поверхности сорбента.

Степень извлечения нефти образцом № 3 также достаточно высока, что также объясняется пористой структурой сорбента, формирование которой происходит в результате удаления части воды из структуры геля гранул во время гранулирования. Кроме того, к увеличению степени извлечения нефти гранулированным образцом №3 может приводить присутствие гидроксильных групп ПВС на поверхности сорбента. Таким образом, максимальная степень извлечения нефти из воды была достигнута образцами гранул № 2 и № 3 и составила 90 % (рис.15).

Таким образом, использование КС и гранул, полученных на основе дисперсных материалов, не только улучшает эксплуатационные характеристики сорбентов, но и позволяет сохранить степень извлечения нефти из водных сред на высоком уровне.

Пятая глава посвящена извлечению фенола из сточных вод с использованием дисперсных сорбентов – ЖСО и АС МС, а также КС и гранул.

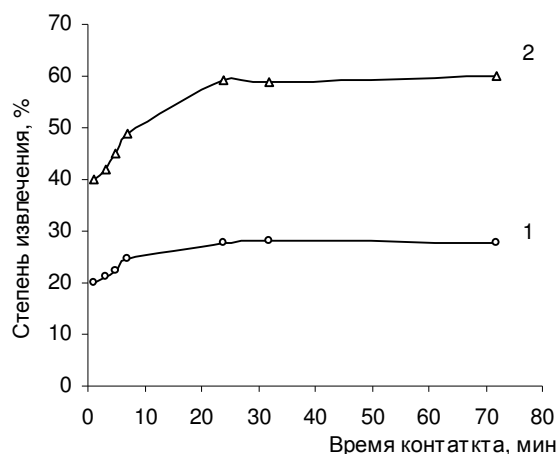


Рисунок 16 - Зависимость степени извлечения фенола ($C_{нач.} = 74$ мг/л) от времени контакта: 1 – ЖСО-25; 2 – ЖСО-250

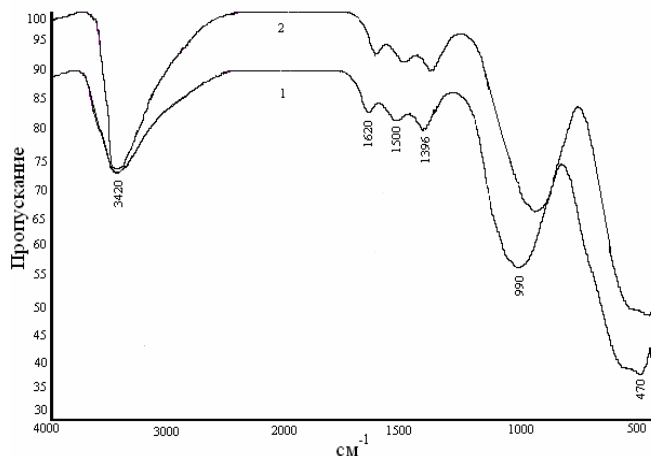


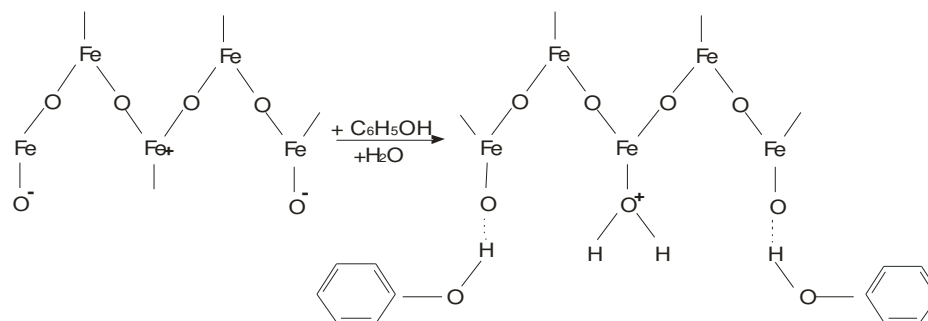
Рисунок 17 - ИК-спектры: 1 – ЖСО-250 + H₂O, 2 – ЖСО-250 + H₂O + C₆H₅OH

При сорбции фенола с использованием ЖСО сорбционное равновесие устанавливается в течение 20 минут контакта, степень извлечения фенола, при начальной его концентрации в воде 74 мг/л, составила 27,8 %. При этом температурная обработка ЖСО при 250 °С приводит к увеличению степени извлечения фенола до 60 % (рис.16). Это связано с тем, что при температурной обработке ЖСО происходит дегидратация с высвобождением оксидных групп на поверхности осадка, с которыми происходит взаимодействие молекул фенола, в результате чего степень его извлечения из воды повышается.

В ИК-спектрах ЖСО после сорбции фенола (рис.17) наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения в области 3400 см⁻¹ (колебания

молекулярной воды) и смещение полосы поглощения деформационных колебаний ОН-групп в область более низких частот (980 см^{-1}), что может свидетельствовать о взаимодействии молекул фенола с поверхностью ЖСО за счет образования водородных связей.

На основании результатов исследований и предложенной структуры ЖСО, можно предложить схему взаимодействия изучаемого сорбента с водным раствором фенола:



Алюмосиликатные микросферы слабо сорбируют фенол. Степень извлечения фенола с использованием АС МС составляет 20-23 %, при начальной концентрации фенола 94 мг/л.

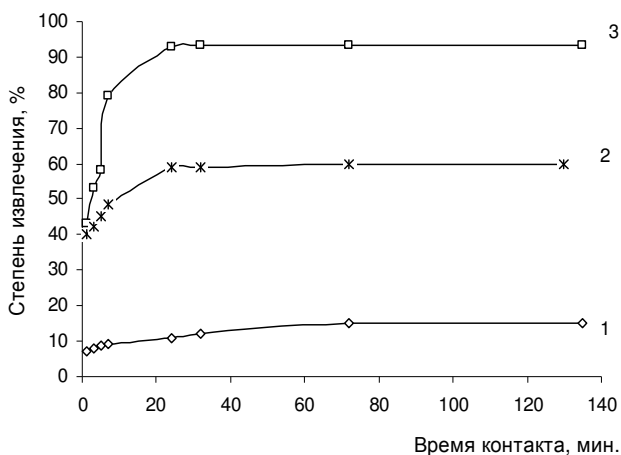


Рисунок 18 - Зависимость степени извлечения фенола от времени контакта ($C_{\text{нач}} = 94 \text{ мг/л}$): 1 – АС МС, 2 – ЖСО-250; 3 – ЖСО-250 : АС МС (1:1)

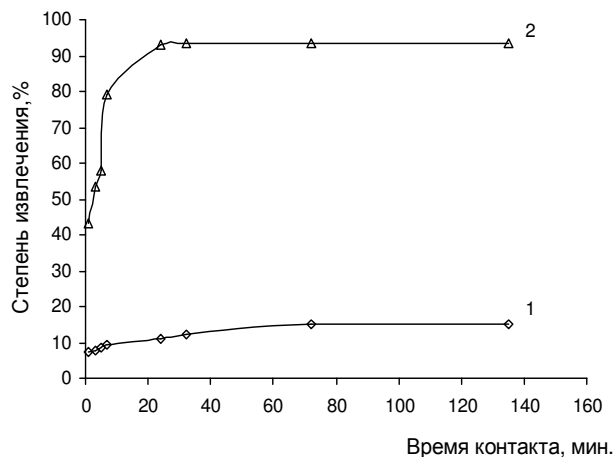


Рисунок 19 - Сорбция фенола с использованием КС на основе: 1- Fe_2O_3 ; 2 – ЖСО-250 ($C_{\text{нач.}} = 74 \text{ мг/л}$)

Механическое смешивание ЖСО-250 с АС МС в соотношении 1:1 приводит к увеличению степени очистки воды от фенола до 96 %, что может быть связано с лучшим доступом сорбата к поверхностным центрам сорбента ЖСО-250 в результате равномерного распределения мелкодисперсного ЖСО относительно АС МС (рис.18).

Использование КС на основе ЖСО-250 для извлечения фенола из водных сред приводит к увеличению степени извлечения фенола до 93,5 % (рис. 19). Это объясняется наличием гидроксильных групп ПВС в структуре криогеля, с гидроксильными группами которого молекулы фенола могут взаимодействовать, образуя водородные связи. В свою очередь, КС,

приготовленный на основе товарного оксида железа (III), обладает слабыми сорбционными свойствами по фенолу.

Анализ результатов извлечения фенола из водных сред с использованием гранулированных образцов (табл.6) подтверждает, что использование ПВС в качестве связующего, как и при приготовлении КС, приводит к увеличению степени извлечения фенола из воды. Степень извлечения фенола гранулами образца №3 составила 90 %.

Таблица 6 – Результаты очистки воды от фенола с использованием гранулированного сорбента

№ образца	Состав образца	Емкость сорбента, мг/г	Степень извлечения, %
1	ЖСО (250°C) + АС МС + Na ₂ SiO ₃	2,5	68
2	(ЖСО+АС МС + Na ₂ SiO ₃) (250°C)	3,2	87
3	ЖСО (250°C) + 1% р-р ПВС	3,4	90

В заключении приведено обобщение результатов по исследованию ряда сорбентов на основе ЖСО и АС МС: в дисперсном виде, в виде криогель-сорбента и гранул, а также сорбента, полученного путем механического смешивания ЖСО-250 с АС МС. Результаты анализа показали, что данные сорбенты могут быть использованы для эффективного извлечения нефти, нефтепродуктов и фенола из оборотных и сточных вод нефтехимических предприятий. Результаты по очистке воды от нефтепродуктов и фенола с использованием перечисленных сорбентов приведены в табл.7.

Дисперсный ЖСО-250 обладает высокими сорбционными свойствами при извлечении как НП, так и фенола из водных сред. Это обусловлено развитой мезопористой структурой сорбента, образованной в результате необратимого удаления физически и структурно-связанной воды с поверхности материала при его температурной обработке, а также наличием активных сорбционных центров.

Сорбция углеводородов нефти на поверхности ЖСО происходит под действием дисперсионных и электростатических сил, при этом сначала сорбируются высокомолекулярные полярные соединения нефти, а затем происходит сорбция легких УВ. Сорбция полярных веществ может происходить в результате возникновения водородных связей между оксидной группой поверхности сорбента и молекулой сорбата, как показано на примере извлечения фенола из водных сред.

Использование АС МС в значительной степени эффективно лишь для удаления из воды эмульгированных НП, при этом температурная обработка материала не влияет на его пористую структуру и сорбционную способность по отношению к нефтепродуктам и фенолу. Извлечение эмульгированных НП с использованием АС МС происходит за счет процесса коалиценции капель эмульсии и их удерживания на поверхности сорбента.

Таблица 7 - Результаты по очистке воды от нефтепродуктов и фенола с использованием сорбентов на основе ЖСО и АС МС

№	Сорбент	Извлечение НП					Извлечение фенола				
		Исход. вода, мг/л	Очищ. вода, мг/л	Степень извлеч., %	Емкость ад-та, мг/г	Расход ад-та, мг/л	Исход. вода, г/л	Очищ. вода, г/л	Степень извлеч., %	Емкость ад-та, мг/г	Расход ад-та, мг/л
1	Дисперсный ЖСО-25	100	13,0	87,0	4,35	20	0,074	0,053	27,8	1,05	20
2	Дисперсный ЖСО-250	100	3,4	96,6	9,70	10	0,074	0,029	60,0	2,25	20
3	АС МС	100	12,8	87,2	5,80	15	0,074	0,059	20,0	0,75	20
4	Смесь ЖСО-250 с АС МС (1:1)	100	0,3	99,7	19,90	5	0,074	0,003	96,0	3,55	20
5	КС на основе ЖСО-250	70	7,21	89,7	3,14	20	0,074	0,005	93,5	3,45	20
6	Гранулы на основе ЖСО-250 : АС МС (1:1) и жидкого стекла*	90	24,3	73,0	3,28	20	0,074	0,024	68,0	2,50	20
7	Гранулы на основе ЖСО-25 : АС МС (1:1) и жидкого стекла** (250)	90	10,8	88,0	3,96	20	0,074	0,010	87,0	3,20	20
8	Гранулы на основе ЖСО-25 и ПВС(1%)	90	9,0	90,0	4,05	20	0,074	0,007	90,0	3,33	20

* прокаливание ЖСО до грануляции

** прокаливание гранулированного сорбента

Применение сорбента, полученного механическим смешиванием ЖСО-250 с АС МС (1:1), позволяет повысить степень извлечения НП и фенола из водных сред до 99,7 и 96,0 % (табл. 7).

Данные результаты были использованы при разработке технологии очистки промышленных стоков Мыльджинского газоконденсатного месторождения (МГКМ).

Результаты по очистке промышленных сточных вод МГКМ на фильтре-сорбере, включающего ЖСО-250, АС МС, а также волокнистые материалы – полипропиленовое и базальтовое волокно (ППВ и БВ) показали, что из сточных вод происходит удаление нефтепродуктов, фенола и взвешенных частиц до предельно допустимых норм.

Скорость потока очищаемой воды составляет 3 м³/час. Предусмотренная регенерация фильтра-сорбера проводится периодически, по мере насыщения загрязнителями и осуществляется противотоком: промывкой горячим (80-90°С) содовым раствором (10%) или горячей (80-90°С) водой.

Предложенные в данной работе пути модификации дисперсных ЖСО и АС МС путем получения КС и гранул позволяют улучшить эксплуатационные свойства дисперсных сорбентов и сохранить степень извлечения на их уровне.

ВЫВОДЫ

1. Впервые исследованы сорбционные свойства ЖСО, выделенного на станции обезжелезивания подземных вод, в процессе извлечения нефти, нефтепродуктов и фенола из водных сред.

2. Установлено, что наиболее высокими сорбционными свойствами обладает дисперсный осадок, прокаленный при 250 °С (ЖСО-250). Высокие сорбционные свойства ЖСО-250 определяются его пористостью, развитой удельной поверхностью и наличием активных центров, что позволяет извлекать УВ нефти из водных сред.

3. Установлено, что степень извлечения растворенных углеводородов дисперсным ЖСО составляет 78 %, эмульгированных – 96,6 %. Растворенные УВ сорбируются на активных центрах поверхности ЖСО, эмульгированные задерживаются благодаря развитой пористости сорбента.

4. Отмечено, что сорбция НП на поверхности ЖСО происходит послойно: вначале процесса сорбируются высокомолекулярные компоненты нефти, затем степень извлечения повышается за счет сорбции низкомолекулярных легких УВ нефти.

5. Показано, что извлечение фенола из водных сред происходит в результате взаимодействия его молекул с оксидными поверхностными центрами ЖСО за счет образования водородных связей.

6. Установлено, что АС МС обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к эмульгированным нефтепродуктам, извлечение которых происходит за счет процесса коалесценции. Степень извлечения эмульгированных НП алюмосиликатными микросферами составляет 87,2 %.

7. Впервые показано, что механическое смешивание двух дисперсных материалов ЖСО-250 и АС МС приводит к увеличению сорбционных свойств.

Степень извлечения нефтепродуктов и фенола из водных сред смесью ЖСО-250 с АС МС (1:1), составляет 99,7 и 96,0 % , соответственно.

8. Проведенные лабораторные и опытно-промышленные испытания фильтр-сорбера, включающего дисперсные сорбенты - ЖСО-250 и АС МС (1:1), а также волокнистые материалы, подтверждают целесообразность использования данных сорбентов для очистки промышленных сточных вод от нефтяных примесей и фенола.

9. Установлено, что получение криогель-сорбента и гранул с улучшенными эксплуатационными характеристиками на основе дисперсных сорбентов позволяет сохранить степень извлечения НП и фенола из водных сред на высоком уровне (90-93,5%).

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Новоселова Л.Ю. Утилизация осадков водоподготовки в процессах извлечения нефти из водных сред / Л.Ю. Новоселова, Е.Е.Сироткина, Н.И. Погадаева // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 1. с. 64-68.

2. Новоселова Л.Ю. Алюмосиликатные микросферы уносов ТЭС и их использование для очистки воды от нефти и фенола / Л.Ю. Новоселова, Е.Е.Сироткина, Н.И. Погадаева, И.В. Русских // Химия твердого топлива. 2008. №3. с. 63-69.

3. Федущак Т.А. Сорбенты для сбора нефти на поверхности воды / Т.А. Федущак, В.А. Кувшинов, Л.К. Алтунина, Н.И. Погадаева, Е.Е.Сироткина, С.И. Галанов, А.В. Восмерилов // Материалы VI Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск 2006, 5-9 сентября, с. 281-284.

4. Погадаева Н.И. Гель-адсорбенты для очистки сточных вод от нефти / Н.И. Погадаева, Е.Е. Сироткина, М.С. Фуфаева // Материалы 4^{ой} Всероссийской научно практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», Томск 2007, 8-12 октября, с.160-164.

5. Погадаева Н.И. Очистка воды от фенола с использованием отхода водозабора Томского Академгородка / Н.И. Погадаева, Е.Е. Сироткина, К.А. Болгару // Материалы 6-ого Международного симпозиума «Контроль и реабилитация окружающей среды: КРОС-2008», Томск 2008, 3-5 июля, с. 320-321.

6. Погадаева Н.И. Очистка воды от нефти и нефтепродуктов с использованием осадка обезжелезивания воды / Н.И. Погадаева, Е.Е. Сироткина // Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск 2008, 14-16 мая, с. 92-93.

7. Попова М.М. Расчет величины коэффициента массопередачи процесса адсорбции, в зависимости от пористости адсорбента, методом математического моделирования / М.М. Попова, Н.И. Погадаева // Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск 2008, 14-16 мая, с. 87-88.

8. Погадаева Н.И. Извлечение растворенных углеводородов нефти методом адсорбции / Н.И. Погадаева, А.Г. Грищенко. // Материалы X Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск 2009, 13-25 мая, с.213-214.

9. Погадаева Н.И. Извлечение нефтяных примесей из воды с использованием смеси алюмосиликатных микросфер и железосодержащего осадка / Н.И. Погадаева, Е.Е. Сироткина. // Материалы VII Международной конференции «Химия нефти и газа» г., Томск 2009, 21 - 26 сентября, с.815-817.

10. Шелгинских А.Ю. Моделирование процесса адсорбции при очистке воды от нефтяных примесей / А.Ю. Шелгинских, Н.И. Погадаева, О.Е. Мойзес, Е.Е. Сироткина // Тезисы VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск 2007, 14-15 мая, с. 295-296.

11. Погадаева Н.И. Сорбция нефти из воды с использованием отходов водозабора / Н.И. Погадаева, Е.Е. Сироткина, Л.Ю. Новоселова // Тезисы докладов. IV Всероссийская научная молодежная конференция «Под знаком Σ ». Омск 2007, 29-31 мая, с. 207-208.

В заключение автор благодарит своего научного руководителя д-ра хим. наук, профессора Сироткину Е.Е., канд. хим. наук Русских И.В. и канд. хим. наук Новоселову Л.Ю.(ИХН СО РАН) за помощь в проведении аналитических исследований, консультации, замечания и полезные советы.

Автор выражает глубокую признательность за поддержку коллективу лаборатории каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН и своим родителям.