

УДК 549.623.5: 621.763(470.21)

## Изменение морфологии поверхности вермикулита для получения сорбентов нефти на его основе

С.П. Месяц, С.П. Остапенко

Горный институт КНЦ РАН

**Аннотация.** Обоснована возможность изменения морфологии поверхности вермикулита для получения сорбентов нефти на его основе путем увеличения шероховатости поверхности. Работа продолжает цикл исследований в области использования наноразмерных минеральных частиц для получения материалов с заданными свойствами.

**Abstract.** The possibility of vermiculite surface morphology changes to get on its basis oil sorbents due to surface roughness increasing has been grounded. The paper continues sequence of studies in the field of nanoscale mineral particles use for getting materials with predetermined properties.

**Ключевые слова:** сорбент, вермикулит, поверхность, шероховатость, минеральные частицы, иммобилизация, нефтеемкость  
**Key words:** sorbent, vermiculite, surface, roughness, mineral particles, oil sorbtion

### 1. Введение

Сорбционный метод обеспечивает значительную степень очистки природных и техногенных сред от нефти и нефтепродуктов, поэтому актуально создание новых или совершенствование имеющихся сорбентов нефти на основе доступного минерального сырья.

В Горном институте КНЦ РАН разработана технология получения Версойла – углеродминерального сорбента нефти при модификации вермикулита Ковдорского месторождения, в соответствии с которой гидрофобный характер поверхности сорбента обеспечивается молекулярным наслаиванием углеродного слоя (Месяц, 2004). Базовая технология дает возможность получать на основе вермикулита материалы с заданными свойствами за счет иммобилизации минеральных частиц в процессе молекулярного наслаивания углеродного слоя.

### 2. Методы и результаты исследований, их обсуждение

Структурные характеристики углеродминерального сорбента и свойства гидрофобного углеродного слоя на его поверхности исследовались методом эталонной порометрии (табл. 1, рис. 1).

Как видно из табл. 1, в отличие от исходного вермикулита, для углеродминерального сорбента характерно наличие пор во всем диапазоне размеров от микропор до макропор. Микропористая составляющая порового пространства углеродминерального сорбента обусловлена структурой минеральной матрицы и имеет относительно небольшой объем. Разрыв алюмосиликатных слоев и расширение межслоевых расстояний при модификации вермикулита приводят к значительному увеличению объема мезо- и макропор, на поверхности которых могут быть иммобилизованы минеральные частицы.

Локализация углеродного слоя в пористом пространстве углеродминерального сорбента исследована по зависимости краевого угла смачивания поверхности пор сорбента от их размера (рис. 1).

Как видно из рис. 1, для пор размерами менее 5 нм краевой угол смачивания  $\theta \approx 0^\circ$ , что отражает их гидрофильный характер. Этому диапазону размеров пор соответствуют микропоры, образованные межслоевым пространством вермикулита, содержащие гидратные слои и гидратированные катионы  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Na^+$  и микропоры, образующиеся в результате разрушения алюмосиликатных слоев вермикулита при модификации. Для мезопор размерами от 5 до 20 нм наблюдается переходный от гидрофильного к гидрофобному характер смачивания. Для макропор (размеры более 100 нм) характерно отсутствие смачивания водой, что свидетельствует об их гидрофобности и, следовательно, полном экранировании поверхности углеродным слоем, образованным в процессе молекулярного наслаивания.

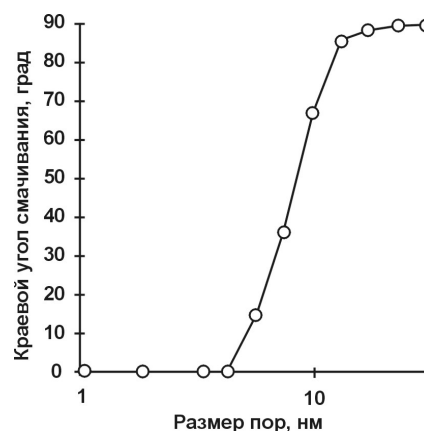


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания пор углеродминерального сорбента водой от их размера (в логарифмической шкале)

Таблица 1. Удельная поверхность и удельный объем пор вермикулита и углеродминерального сорбента, измеренные методом эталонной порометрии по сорбции октана

Материал	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г				Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г			
	суммарный	микропор	мезопор	макропор	суммарная	микропор	мезопор	макропор
Природный вермикулит	1.2	0.10	0.02	1.08	78	76	2	≈0
Углеродминеральный сорбент	4.2	0.20	0.10	3.90	379	334	44	≈1

Таблица 2. Показатели шероховатости поверхности вермикулита Ковдорского месторождения и углеродминерального сорбента на его основе

Показатель	Вермикулит	Углеродминеральный сорбент
Максимальная высота шероховатостей ( $R_{max}$ ), нм	10-25	3-10
Средний шаг шероховатостей профиля ( $S_m$ ), нм	1-11	38-112
Среднеквадратичная шероховатость ( $R_f$ ), нм	1.2-4.8	0.3-0.8

Морфология поверхности макропор вермикулита и углеродминерального сорбента исследовалась методом атомно-силовой микроскопии. Полученные параметры шероховатости поверхности приведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что размеры элементов рельефа поверхности у углеродминерального сорбента меньше, чем у вермикулита. Средний шаг шероховатостей поверхности углеродминерального сорбента увеличивается по сравнению с вермикулитом на порядок, что свидетельствует об эффективном экранировании углеродным слоем мелких и средних элементов рельефа. Об этом же свидетельствует убывание фрактальной размерности поверхности от  $2.12 \pm 2.28$  (у вермикулита) до 2.00 (у углеродминерального сорбента).

По данным о среднеквадратичной шероховатости поверхности, полученным методом атомно-силовой микроскопии для вермикулита и углеродминерального сорбента на его основе, оценка толщины углеродного слоя составляет ~ 4 нм (табл. 2). При содержании углерода в углеродминеральном сорбенте 1 вес.% верхняя оценка толщины углеродного слоя, с учетом плотности углерода, составляет 5 нм, что соответствует 15 атомным слоям углерода. То есть толщина углеродного слоя в макропорах углеродминерального сорбента сравнима с толщиной нескольких алюмосиликатных пакетов, что достаточно для удержания частиц минералов микрометровых размеров.

Увеличение шероховатости поверхности углеродминерального сорбента может быть достигнуто путем иммобилизации на поверхности минеральных частиц (например, магнетита) в процессе молекулярного наслаивания углерода. Для получения углеродминерального сорбента с иммобилизованными минеральными частицами использован вермикулит Ковдорского месторождения фракции -4+2 мм. Порошок магнетита получен истиранием чистых разностей магнетита Оленегорского месторождения в механической ступке и фракционированием седиментацией. Средний размер частиц порошка магнетита, определенный на лазерном анализаторе размеров частиц, составил  $13 \pm 2$  мкм, доля частиц размерами менее 1 мкм ≈ 2 %.

Фотографии поверхности вермикулита, углеродминерального сорбента и углеродминерального сорбента с иммобилизованными минеральными частицами приведены на рис. 2 и 3. Для наблюдения поверхности макропор минеральную матрицу расслаивали по плоскостям спайности.

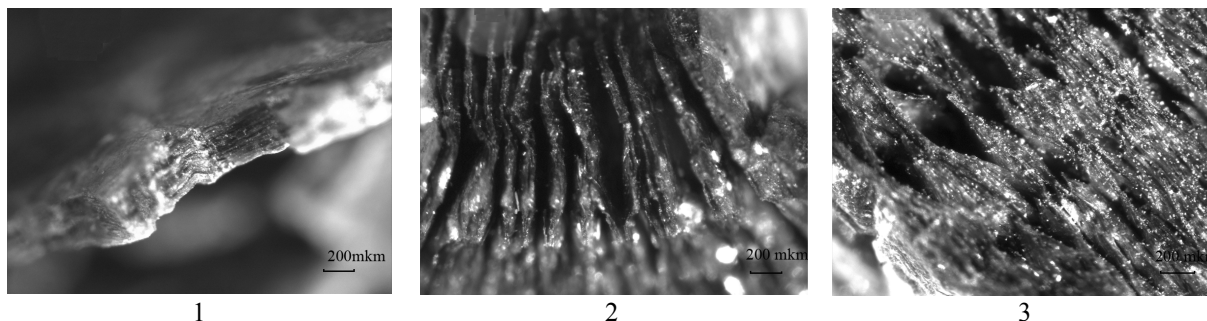


Рис. 2. Вид внешней поверхности вермикулита (1), углеродминерального сорбента (2), углеродминерального сорбента с иммобилизованными минеральными частицами (3).

Размер кадра  $2424 \times 1790$  мкм

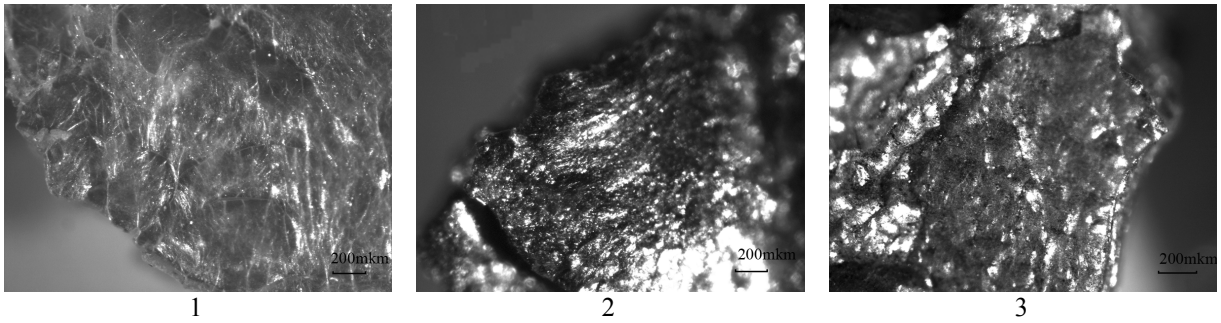


Рис. 3. Вид поверхности макропор вермикулита (1), углеродминерального сорбента (2), углеродминерального сорбента с иммобилизованными минеральными частицами (3).  
Размер кадра 2424 × 1790 мкм

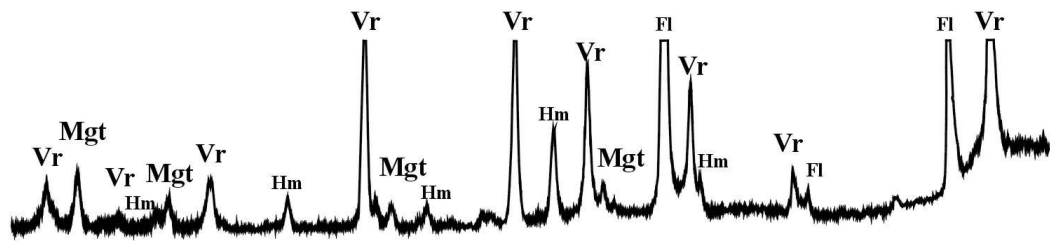


Рис. 4. Дифрактограмма углеродминерального сорбента с иммобилизованными частицами магнетита. Обозначения на дифрактограмме: Vr – вермикулит, Fl – флюгипит, Mgt – магнетит, Hm – гематит

Как видно из рис. 2 и 3, иммобилизация минеральных частиц приводит к увеличению шероховатости поверхности углеродминерального сорбента, в силу того, что размер иммобилизованных частиц магнетита на 3 порядка превышает толщину углеродного слоя (средний диаметр частиц магнетита 13 мкм при толщине углеродного слоя ~5 нм).

В качестве основных целевых характеристик углеродминерального сорбента с иммобилизованными минеральными частицами исследовались насыпной вес, пористость, нефтеемкость, которые определялись в соответствии с принятыми методиками. Исследование зависимости характеристик углеродминерального сорбента от структуры и морфологии поверхности осуществлялось на серии образцов с содержанием иммобилизованных минеральных частиц от 0 до 8 вес.%. Достигнутое содержание магнетита в углеродминеральном сорбенте подтверждено рентгенофазовым методом по интенсивности линий на дифрактограмме (рис. 4).

Зависимость величины насыпного веса полученного углеродминерального сорбента с иммобилизованными минеральными частицами от содержания частиц магнетита приведена на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что величина насыпного веса углеродминерального сорбента с иммобилизованными минеральными частицами незначительно отличается от насыпного веса углеродминерального сорбента, полученного по базовой технологии (содержание магнетита – 0 %).

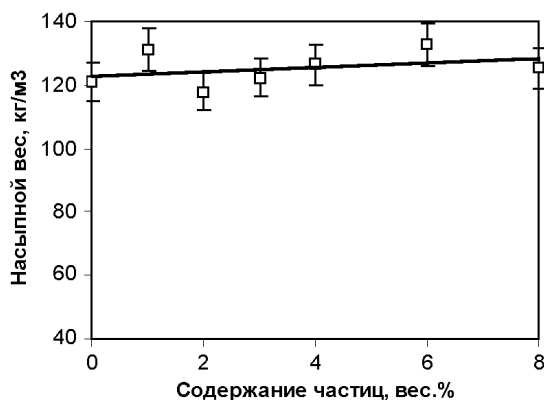


Рис. 5. Зависимость насыпного веса углеродминерального сорбента от содержания иммобилизованных частиц магнетита

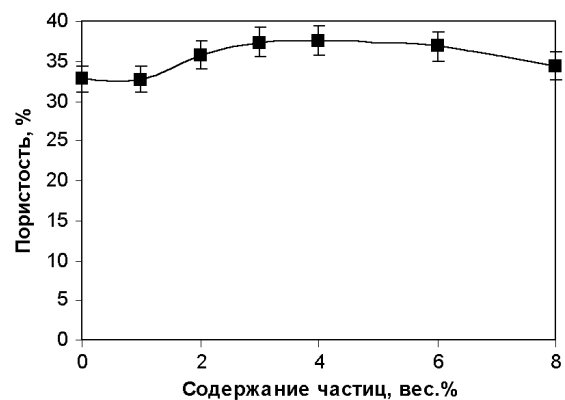


Рис. 6. Зависимость пористости углеродминерального сорбента от содержания иммобилизованных частиц магнетита

На рис. 6 представлена зависимость пористости полученного углеродминерального сорбента от содержания иммобилизованных частиц магнетита.

Как видно из рисунка, иммобилизация минеральных частиц до 4 вес.% приводит к увеличению пористости углеродминерального сорбента, что связано с увеличением шероховатости поверхности. Частично увеличение пористости может быть связано с уменьшением усадки минеральной матрицы при остывании после термообработки, составляющей  $\approx 1\%$  (Обжиг вермикулита, 1972). Частицы магнетита, иммобилизованные на поверхности углеродминерального сорбента, сравнимы по размеру с размерами его пор, и поэтому могут препятствовать усадке, механически распирая плоскопараллельные стенки пор.

Нефтеемкость углеродминерального сорбента определялась по сорбции нефтепродуктов в системе вода-нефтепродукт-сорбент. В качестве нефтепродукта использовался мазут. Зависимость нефтеемкости сорбента от содержания иммобилизованных частиц магнетита приведена на рис. 7.

Зависимость, приведенная на рис. 7, имеет сложный характер, что отражает одновременное влияние на нефтеемкость нескольких факторов. Увеличение нефтеемкости углеродминерального сорбента с иммобилизованными минеральными частицами наблюдается в области содержания магнетита 2-6 %.

Наиболее вероятно, что возрастание нефтеемкости углеродминерального сорбента с иммобилизованными минеральными частицами связано с увеличением шероховатости его поверхности, приводящим к усилению ее гидрофобных свойств. Согласно уравнению Венцеля-Дерягина для краевых углов смачивания, повышение шероховатости приводит к лучшему смачиванию поверхности (Сумм, Горюнов, 1976). Следовательно, увеличение нефтеемкости углеродминерального сорбента с иммобилизованными минеральными частицами происходит за счет заполнения сорбентом ранее недоступных областей внутреннего объема пор.

Снижение нефтеемкости, наблюдаемое на начальном участке зависимости нефтеемкости углеродминерального сорбента с иммобилизованными минеральными частицами (рис. 7) может быть объяснено кинетическим фактором, связанным с неравномерным характером распределения иммобилизованных минеральных частиц по поверхности и связанной с этим неравномерностью заполнения пор углеродминерального сорбента нефтепродуктами, что приводит к замедлению сорбции. Снижение нефтеемкости, равно как и пористости (рис. 6), наблюдается также при содержании минеральных частиц в углеродминерального сорбента выше 6 %, что связано с их осыпанием.

### 3. Заключение

Увеличение шероховатости поверхности при иммобилизации минеральных частиц позволяет увеличить нефтеемкость углеродминерального сорбента нефти на основе вермикулита Ковдорского месторождения. По совокупности характеристик (насыпному весу, пористости, нефтеемкости) полученный углеродминеральный сорбент с иммобилизованными минеральными частицами может быть использован для снижения нефтяных загрязнений природной среды.

Эффективность сорбции нефтепродуктов обусловлена динамикой процессов смачивания нефтепродуктами поверхности пор сорбента и вытеснения воды, неизбежно присутствующей в виде гидратных слоев. Использованный в исследованиях для определения нефтеемкости мазут характеризуется значительно меньшей, чем у воды, динамической вязкостью. Поэтому достигнутое 20 % увеличение нефтеемкости углеродминеральных сорбентов с иммобилизованными минеральными частицами является предварительной оценкой возможности разработанного метода. В этой связи представляется перспективным изучить влияние вязкости нефтепродуктов на нефтеемкость углеродминерального сорбента с иммобилизованными минеральными частицами.

### Литература

- Месяц С.П. Версойл – природный сорбент для снижения нефтяных загрязнений. *Наука Москвы и регионов*, № 2, с.64-69, 2004.
- Обжиг вермикулита. М., *Стройиздат*, с.75-78, 1972.
- Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., *Химия*, с.53-64, 1976.

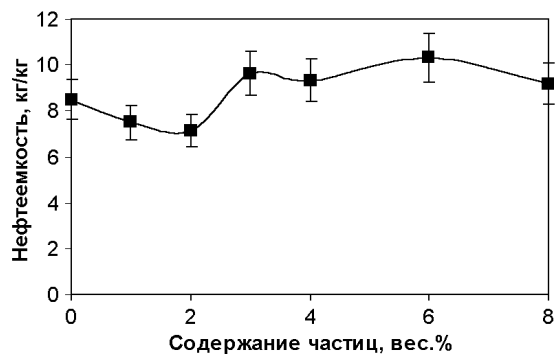


Рис. 7. Зависимость нефтеемкости по мазуту углеродминерального сорбента от содержания иммобилизованных частиц магнетита