

УДК 544.032.2:549.67:544.723.212

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЦЕОЛИТОВЫХ ПОРОД ПОЛИАКРИЛАМИДОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЕСОРБЕНТОВ

© 2023 г. О. Н. Дабижа¹, *, Т. В. Хамова¹, О. А. Шилова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: dabiga75@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2023 г.

После доработки 03.09.2023 г.

Принята к публикации 04.09.2023 г.

Органоминеральные сорбенты получены методом “мягкой” механоактивации воздушно-сухих клиноптилолитовых пород совместно с добавками синтетического полимера — полиакриламида — в лабораторном виброистирателе ИВЧ-3 (длительность ударно-сдвигового воздействия 3 мин, доза поглощенной энергии 2.16 кДж/г). Образцы охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, рентгеновской порошковой дифракции, низкотемпературной адсорбции—десорбции азота. Определены их удельная площадь поверхности, удельный объем и диаметр пор, насыпная и истинная плотности, гигроскопическая влажность, сорбционная емкость по нефти. Установлено, что модифицирование клиноптилолитовых пород 5 и 10 мас. % полиакриламида снижает нефтеемкость образцов на 6–18%. При использовании 20 мас. % полиакриламида емкость по нефти остается такой же, как у механоактивированных клиноптилолитовых пород без полимера.

Ключевые слова: цеолит, клиноптилолит, полиакриламид, механическая активация, нефтеемкость

DOI: 10.31857/S0002337X23100032, **EDN:** CDWILH

ВВЕДЕНИЕ

Особенности текстуры в сочетании с уникальными сорбционными, каталитическими и другими физико-химическими свойствами природных цеолитов [1] — клиноптилолитов — указывают на их потенциальную возможность быть исходным сырьем для сорбции нефти [2, 3]. Однако использование каркасных алюмосиликатов [4] в процессах очистки нефти [5] и нефтезагрязненных объектов [6, 7] изучено недостаточно. С целью увеличения адсорбции нефтяных углеводородов природными цеолитами применяют их термическую, химическую и механическую активацию [8, 9]. Актуальными задачами являются разработка многокомпонентных сорбентов и модификация цеолитов поверхностно-активными веществами, чтобы повысить их гидрофобность. Так, вследствие модификации поверхности клиноптилолита солями четвертичного аммония (бромидом дидодецилдиметиламмония, бромидом октадецилтриметиламмония и т.п.) улучшились сорбционные свойства органоцеолитов по отношению к гексану, бензолу, этилбензолу, толуолу, *n*-ксилолу [10], но не по отношению к нефтепродуктам [11]. Механизм сорбции может заключаться в растворении органических соединений в органическом слое поверхност-

но-активного вещества (на поверхности цеолитов), а также в проникновении органических соединений в мезопоры [12]. Следовательно, для нефтесорбента важное значение имеет развитая мезопористая структура [11]. Применение механохимической технологии к клиноптилолитам [13, 14] с наноразмерными полостями способствует развитию мезопористости [9], а их модифицирование полимерами открывает широкие перспективы для создания новых высокоэффективных сорбентов [15].

Результаты исследований [9, 15] подтверждают эффективность нефтесорбентов, полученных из клиноптилолитовых пород, механоактивированных, а также механоактивированных и модифицированных добавками поливинилового спирта. Известно, что низкотоксичный и недорогой полимер с функциональными амидными группами — полиакриламид (ПАА) — применяется в нефтеперерабатывающей промышленности для повышения извлечения нефти [16]. Изучены сорбционные свойства композитов клиноптилолита с синтетическим цеолитом и ПАА по катионам тербия [17], а также гейландита, модифицированного фосфорной кислотой и ПАА, по катионам урана [18], но не по нефтепродуктам.

Цель настоящей работы – механохимическое модифицирование природных цеолитов ПАА, исследование их структуры и нефтеемкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фракции высококремнистых ($Si/Al > 4$) клиноптилолит-стильбитовой (CpSt) и клиноптилолитовой (Cp) пород с размером частиц от 0.25 до 4.00 мм, содержащие цеолиты – ~70 и 80% соответственно (Холинское и Шивыртуйское месторождения, Забайкальский край, Россия), микроклин (образец CpSt) и кварц (образцы CpSt, Cp). Химический и фазовый составы исходных минеральных пород приведены в ранее опубликованной работе [9].

В качестве органического модификатора применяли ПАА $[-CH_2-CH(CONH_2)-]_n-$ (лот 130617, Китай). Вязкость 0.25%-ного раствора ПАА в 3%-ном растворе хлористого натрия при 30°C составляет не менее 2.2 мм²/с, рН 7–13, плотность 1.302 г/см³, температура стеклования 190°C.

Органоминеральные сорбенты получали механоактивацией воздушно-сухой смеси цеолитовых пород – клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой – с добавками 5, 10 и 20 мас. % синтетического полимера (ПАА) в вибрационном чашевом стирателе ИВЧ-3 в течение 3 мин. Энергонапряженность стирателя и удельная доза подведенной механической энергии равны 12 Вт/г и 2.16 кДж/г соответственно, тип воздействия – удар со сдвигом, навеска пробы – 50 г, отношение массы размольных тел (сталь ХВГ) к массе образца – 32 : 1. Выбор времени механического воздействия обосновывается данными [15] по механоактивации модифицированных клиноптилолитовых пород.

Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6510LV-JEOL (Япония). Для увеличения разрешения использовали напылительную установку JFC-1600 (Великобритания). Сканирование проводили при ускоряющем напряжении электронов 20 кВ и 500-кратном увеличении.

Рентгенофазовый анализ выполняли методом порошка на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр, $U = 25$ кВ, $I = 20$ мА, $2\theta = 3^{\circ} - 65^{\circ}$, шаг 0.05°). Относительную степень кристалличности ($k_{отн}$) клиноптилолита рассчитывали аналогично [15].

ИК-спектры регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре SHIMADZU FTIR-8400S в таблетках с КВг. Относительные интенсивности полос поглощения (ПП) рассчитывали как отношение их длины до нулевой линии к длине ПП с максимальной интенсивностью при 1049–1061 см⁻¹.

Термостойкость образцов изучали с помощью синхронного термоанализатора STA 449F1 NETZSCH. Масса навески составляла от 9 до 22 мг, температурный интервал – от 30 до 800°C, скорость нагрева – 20°C/мин, динамичная атмосфера аргона, Pt-тигли, образец сравнения – пустой тигель. Кинетические кривые реакции дегидратации клиноптилолита $(Na,K)_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot nH_2O = (Na,K)_6Al_6Si_{30}O_{72} + nH_2O$ в температурном интервале от 50 до 200°C вычисляли по методике, описанной в работе [15].

Удельную площадь поверхности измеряли на установке Quantachrome NOVA 1200e методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и рассчитывали по уравнениям Ленгмюра и Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Образцы подвергали дегазации при температуре 373 К в течение 17 ч. Кривые распределения пор по размерам получали из десорбционной ветви изотермы методом Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ).

Насыпную плотность и гигроскопическую влажность определяли гравиметрическим методом, а истинную плотность – пикнометрическим методом (рабочая жидкость – керосин ТС-1, $d_{20^{\circ}C} = 0.78$ г/см³).

Для измерения нефтеемкости сорбентов на твердой поверхности их помещали в сетку, погружали в нефть (“Реахим”, Россия, ГОСТ 9965-76) и выдерживали в ней в течение 15 мин [15].

Характеристики модифицированных ПАА клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород сравнивали с таковыми для механоактивированных в таких же условиях, но без полимера. Полученные результаты сравнивали с аналогичными данными для образцов, модифицированных поливиниловым спиртом таким же способом, при равных условиях (доза механической энергии, соотношение компонентов, тип цеолитовых пород) [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микрофотографии поверхности механоактивированных клиноптилолит-стильбитовой (CpSt) и клиноптилолитовой (Cp) пород похожи и имеют вид полидисперсных частиц неправильной и сферической форм (рис. 1). Мелкокристаллические тонкие пластинки клиноптилолита наблюдаются наряду с агрегатами частиц, достигающими в диаметре до 50 мкм. Механоактивация природных цеолитов совместно с 5 мас. % ПАА приводит к появлению неоднородных по размерам частиц в составах органоминеральных образцов. Увеличение содержания полимера до 10 и 20 мас. % способствует формированию значительного количества высокодисперсной фракции и некоторой части агрегатов частиц размерами от 12 до 35 мкм. Выявлено, что различия в фазовом

Таблица 1. Фазовый состав и относительная степень кристалличности цеолитовых (клиноптилолитовых) пород и органоминеральных образцов

Образец	Порода	Фазовый состав, %					Оценка относительной степени кристалличности ($k_{отн}$) клиноптилолита	
		<i>C</i>	<i>S</i>	<i>M</i>	<i>H</i>	<i>Q</i>	$\Sigma I/I_0$	$k_{отн}$
CpSt	Клиноптилолит-стильбитовая	45	22	24	0	9	$676 + 234 + 423 = 1333$	1.00
CpSt-Pa ₅		40	15	29	6	10	$1000 + 223 + 225 = 1448$	1.09
CpSt-Pa ₁₀		57	—	—	21	13	$664 + 268 + 300 = 1232$	0.92
CpSt-Pa ₂₀		35	31	0	30	4	$287 + 45 + 112 = 444$	0.33
Cp	Клиноптилолитовая	82	0	0	0	18	$1000 + 206 + 420 = 1626$	1.00
Cp-Pa ₅		75	0	0	15	10	$1000 + 175 + 363 = 1538$	0.95
Cp-Pa ₁₀		76	0	0	17	7	$864 + 199 + 330 = 1393$	0.86
Cp-Pa ₂₀		58	0	12*	30	0	$418 + 76 + 138 = 632$	0.39

Примечание. *C* – клиноптилолит, *S* – стильбит, *M* – микроклин, *H* – галит, *Q* – кварц.

* Иллит.

составе минеральных пород не отражаются на характере морфологии поверхности (рис. 1).

Наличие аморфного гало в области $2\theta = 10^\circ - 40^\circ$ на дифрактограмме образца CpSt-Pa₅ и снижение интенсивности рефлексов подтверждают, что в нем содержание аморфной фазы максимальное по сравнению с остальными образцами (рис. 2). В исследуемых клиноптилолитовых породах практически не наблюдается присутствие глинистых минералов, что характерно для природных пород, богатых цеолитом [2]. Выявлено, что в клиноптилолитовой породе содержится меньше примесных минералов, чем в клиноптилолит-стильбитовой. Однако ранее полученные рентгеновские дифрактограммы для аналогичных образцов, модифицированных поливиниловым спиртом, имели более выраженное гало в области $2\theta = 10^\circ - 40^\circ$ [15]. Вследствие механоактивации природных цеолитов с ПАА относительная степень кристалличности клиноптилолита ($k_{отн}$) снижается во всех образцах, за исключением CpSt-Pa₅ (табл. 1). Расчеты показали, что эта величина в 3 раза меньше для образца CpSt-Pa₂₀, чем для механоактивированного в таких же условиях, но без полимера (CpSt). Кроме того, в модифицированных ПАА образцах (CpSt-Pa₂₀, Cp-Pa₂₀) уменьшается содержание кристаллической фазы примесных минералов – микроклина и кварца. Наблюдаемые фазовые изменения объясняются эффектом Ребиндера, который в полимерах проявляется самодиспергированием на нанометровые агрегаты [19]. Относительная степень кристалличности клиноптилолита (табл. 1) в модифицированных клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых механоактивированных образцах изменяется под влиянием ПАА схожим образом. Однако при модифицировании клиноптилолитовых пород поливи-

ниловым спиртом степень кристалличности клиноптилолита увеличивалась [15].

Модифицирование минеральных пород органическим полимером подтверждается наличием очень слабых ПП при 2928 и 2859 см^{-1} (Cp-Pa₅, Cp-Pa₁₀, Cp-Pa₂₀, CpSt-Pa₂₀), обусловленных асимметричными и симметричными валентными колебаниями CH_2 -групп (рис. 3). ПП, обусловленные валентными колебаниями карбонатных групп, присутствуют в ИК-спектрах клиноптилолитовых пород – механоактивированной (Cp) и модифицированных ПАА (Cp-Pa₅, Cp-Pa₁₀, Cp-Pa₂₀) при 1429 и 1434 $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ соответственно, а их деформационные колебания – при 880 и 879 $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Исчезновение ПП Si–ОН-групп при 870 см^{-1} (CpSt) для образцов CpSt-Pa_{*n*}, где *n* = 5, 10, 20, может быть связано с уменьшением $k_{отн}$ клиноптилолита (табл. 1). В ИК-спектрах модифицированных ПАА образцов регистрируются низкочастотное смещение ПП в области валентных колебаний Бренстедовских кислотных ОН-групп [20] от 3624 (CpSt) и 3619 (Cp) до 3611 см^{-1} (CpSt-Pa₁₀, Cp-Pa₂₀) с уменьшением относительной интенсивности (за исключением CpSt-Pa₁₀), а также высокочастотное смещение антисимметричных валентных колебаний групп Si–O–Si(Al) от 1049 (CpSt) до 1059 (CpSt-Pa₂₀) и от 1051 (Cp) до 1057 см^{-1} (Cp-Pa₂₀). Подобный батохромный сдвиг ПП, относящихся к колебаниям силоксановых связей, также имел место при увеличении дозы механической энергии при механоактивации клиноптилолитовых пород [9]. Кроме того, наблюдается смещение сложных ПП, вызванных наложением валентных колебаний ОН-групп клиноптилолита, связанных водородной связью и NH_2 -групп полимера от 3455 (ПАА) и

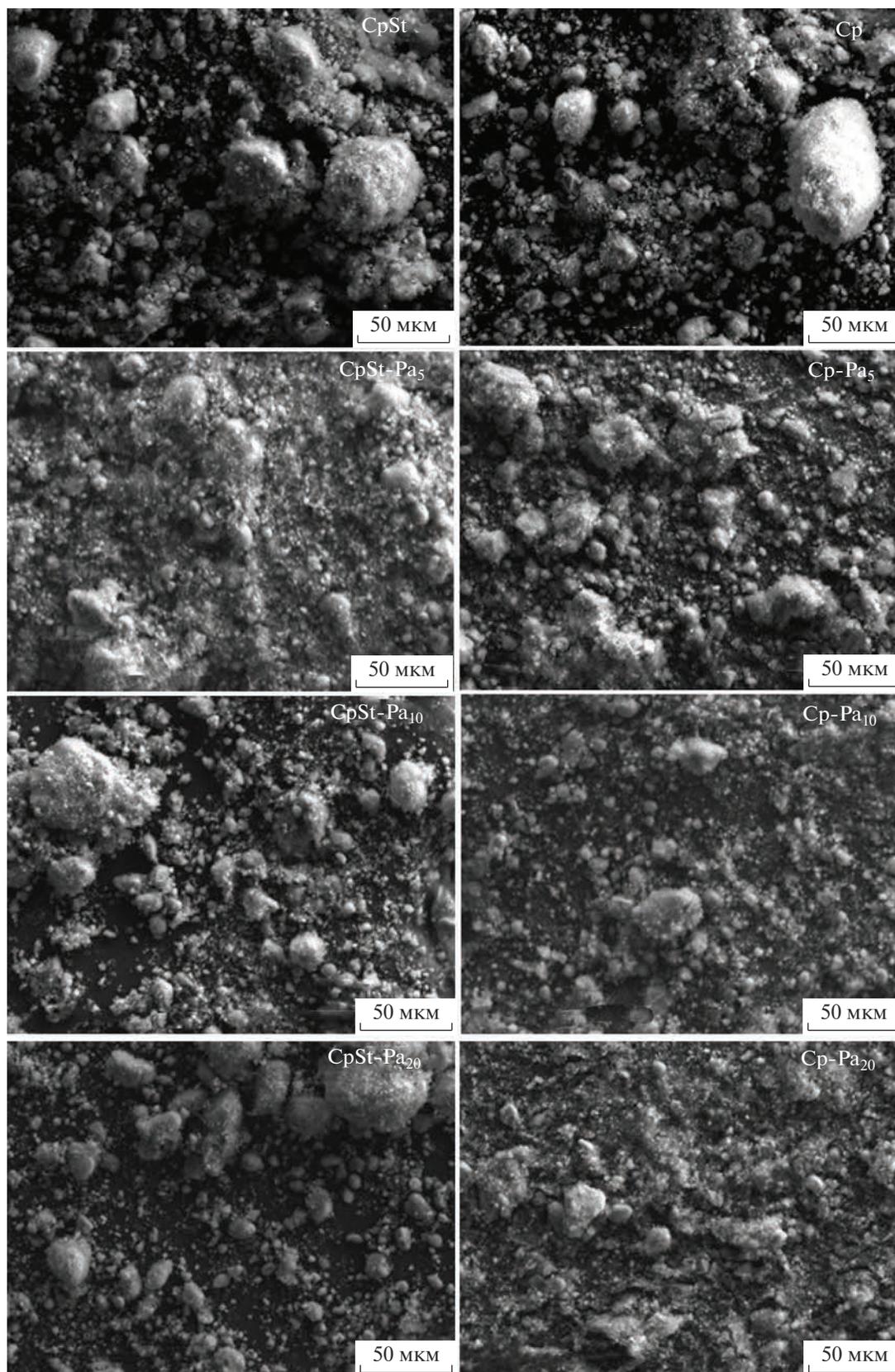


Рис. 1. РЭМ-изображения цеолитовых пород, механоактивированных самостоятельно и совместно с модификатором ПАА: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; обозначения Pa₅, Pa₁₀, Pa₂₀ соответствуют массовому содержанию ПАА в образцах.

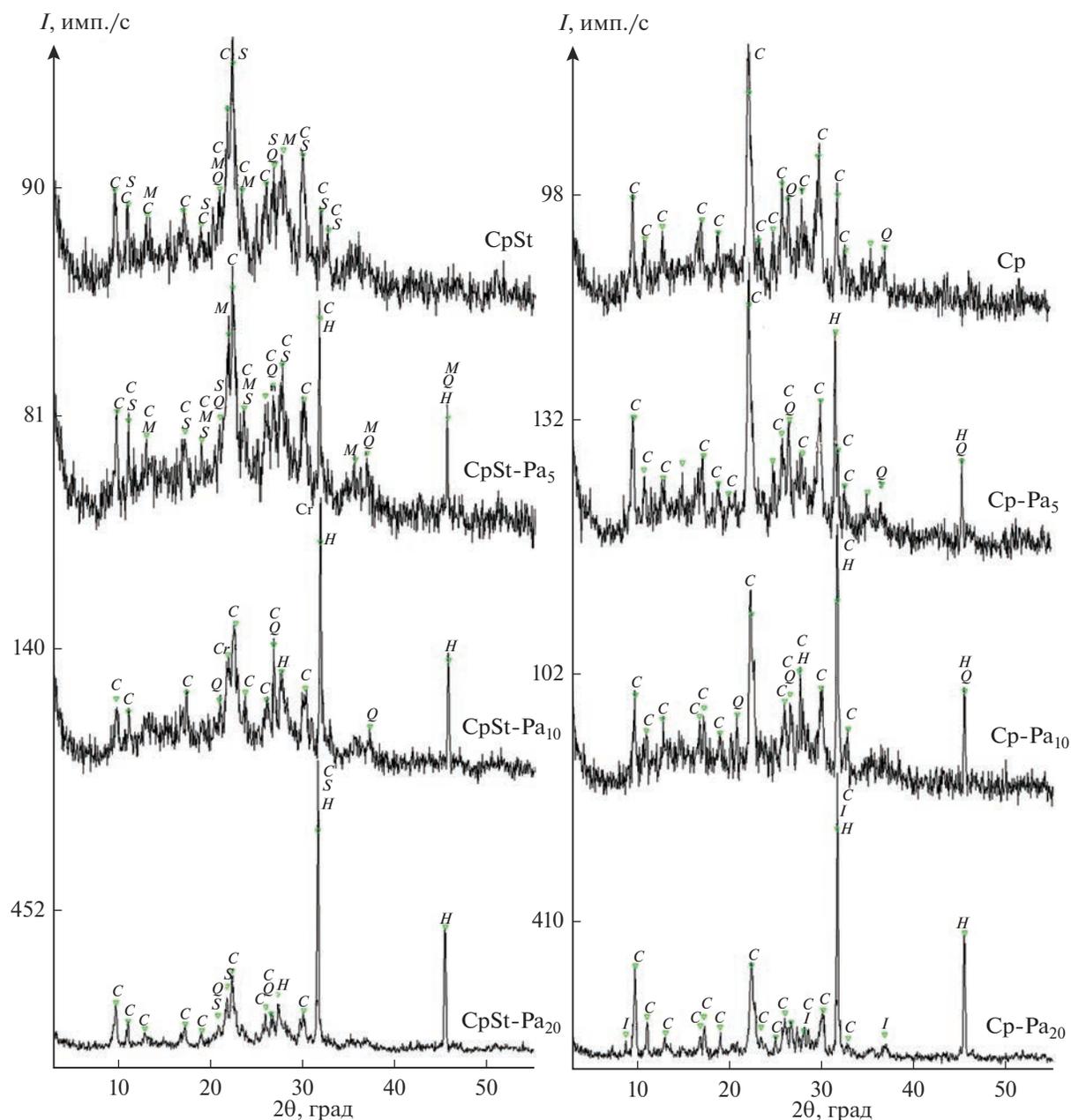


Рис. 2. Дифрактограммы образцов цеолитовых пород, механоактивированных самостоятельно и совместно с модификатором ПАА: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; Pa₅, Pa₁₀, Pa₂₀ соответствуют массовому содержанию ПАА в образцах; C – клиноптилолит; S – стильбит; M – микроклин; Q – кварц, H – галит.

3453 (Cp) до $3422 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ (CpSt-Pa₁₀, CpSt-Pa₂₀, Cp-Pa₅, Cp-Pa₁₀, Cp-Pa₂₀). Анализ ИК-спектров исследуемых образцов свидетельствует о физической адсорбции ПАА на природных цеолитах.

ДСК-кривые органоминеральных сорбентов, получаемых при модифицировании клиноптилолитовых пород ПАА, имеют простой вид (рис. 4) в отличие от модифицированных поливиниловым спиртом [15]. На ДСК-кривых исследуемых в настоящей работе образцов регистрируются эндо-

термические эффекты, связанные с потерей воды (рис. 4): при 172 ± 1 (CpSt, CpSt-Pa₁₀, CpSt-Pa₂₀), $195 \pm 1^\circ\text{C}$ (Cp, Cp-Pa₂₀). Смещение эндоэффектов в сторону более низких температур свидетельствует о снижении термической устойчивости части модифицированных образцов: 155 (CpSt-Pa₅), $168 \pm 1^\circ\text{C}$ (Cp-Pa₅, Cp-Pa₁₀). Эндоэффект при температуре $\sim 697^\circ\text{C}$ на ДСК-кривой механоактивированной клиноптилолитовой породы (Cp) характеризует процесс декарбонизации и не наблюдается

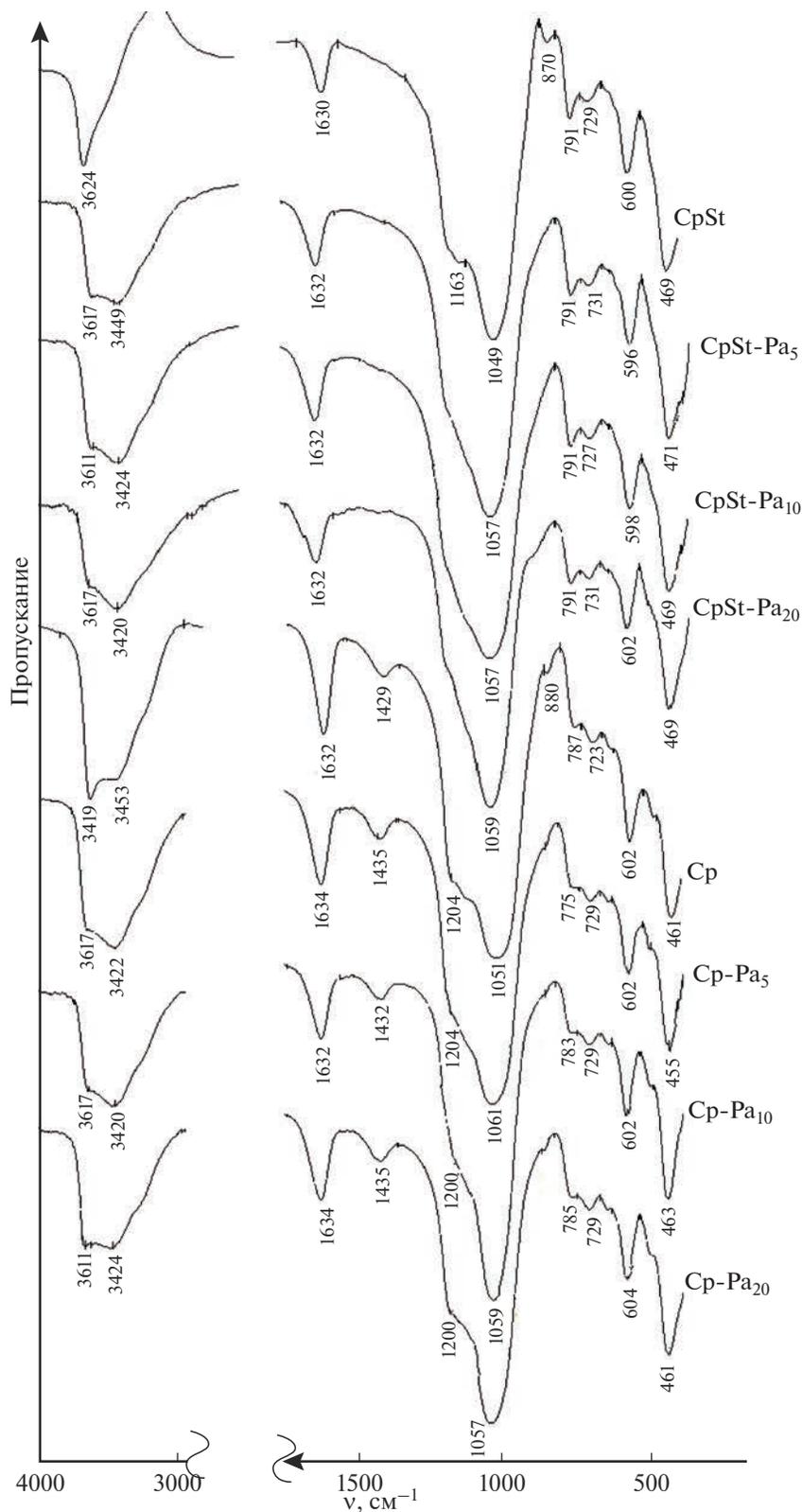


Рис. 3. ИК-спектры образцов цеолитовых пород, механоактивированных без модификатора и совместно с ПАА: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; Pa_n соответствуют массовому содержанию ПАА в образцах.

Таблица 2. Влияние содержания органического модификатора ПАА (ω) в цеолитовых (клиноптилолитовых) породах на температуру эндозффекта ($t_{\text{эндо}}$, °C), потерю массы (Δm), кажущуюся энергию активации (E_a) реакции дегидратации и значения достоверности аппроксимации (R^2)

Образец	Порода	$\omega_{\text{ПАА}}$, мас. %	$t_{\text{эндо}}$, °C	Δm , %		R^2	E_a , кДж/моль	R^2	E_a , кДж/моль
				400°C	800°C				
CpSt	Клиноптилолит-стильбитовая	0	172	6.8	7.7	0.9169	45.73	0.9389	49.47
CpSt-Pa ₅		5	155	7.1	9.0	0.9991	22.11	0.9999	25.17
CpSt-Pa ₁₀		10	173	6.3	9.3	0.9697	26.40	0.9833	29.45
CpSt-Pa ₂₀		20	170	6.5	9.5	0.9986	24.96	0.9957	27.22
Cp	Клиноптилолитовая	0	195	8.9	11.2	0.9709	34.67	0.9803	36.87
Cp-Pa ₅		5	167	10.4	12.9	0.9510	26.13	0.9704	29.50
Cp-Pa ₁₀		10	169	10.1	13.7	0.9679	25.74	0.9812	28.52
Cp-Pa ₂₀		20	196	9.2	13.0	0.9998	18.48	0.9996	20.95

Примечание. α – степень превращения вещества, $f(\alpha)$ – формально-кинетическая функция.

для модифицированных ПАА клиноптилолитовых пород (Cp-Pa₅, Cp-Pa₁₀, Cp-Pa₂₀). Вид ДСК-кривых указывает на отсутствие каких-либо экзотермических эффектов, которые могли бы свидетельствовать о наличии органо-цеолитных комплексов.

Характерный плавный вид термогравиметрических кривых на рис. 5 убедительно свидетельствует о принадлежности исследуемых образцов к клиноптилолитовым породам [1]. При 800°C потери массы у модифицированных ПАА клиноптилолитовых пород (CpSt-Pa₅, Cp-Pa₅, CpSt-Pa₁₀, Cp-Pa₁₀, CpSt-Pa₂₀, Cp-Pa₂₀) превышают аналогичные значения для механоактивированных клиноптилолитовых пород (CpSt, Cp) на 15–23% (табл. 2), что связано с постепенным выгоранием органического модификатора. Процесс дегидратации клиноптилолита с высокими значениями достоверности аппроксимации описывается уравнениями реакций как первого ($R^2 = 0.9169–0.9998$), так и второго ($R^2 = 0.9389–0.9999$) порядков. Значения кажущейся энергии активации процесса дегидратации уменьшаются на 40–42 (CpSt-Pa₁₀) и 22–25% (Cp-Pa₁₀), тогда как при модифицировании поливиниловым спиртом регистрировали уменьшение на 9–12 и увеличение на 14–17% [15] для образцов на основе клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород соответственно.

Изотермы адсорбции–десорбции азота для всех исследуемых образцов (рис. 6) имеют капиллярно-конденсационный гистерезис, что позволяет отнести их к IV типу по классификации IUPAC, который характерен для мезопористых материалов, содержащих поры диаметром 2–50 нм. Это подтверждается и данными распределения пор по

размерам (рис. 7, табл. 3): 2 нм (Cp), 4 нм (CpSt, CpSt-Pa₅, CpSt-Pa₁₀, CpSt-Pa₂₀, Cp-Pa₁₀), 24 нм (Cp-Pa₅ и Cp-Pa₂₀). В то же время смыкание петли гистерезиса при значениях относительного давления p/p_0 меньше 0.3 для образцов CpSt и CpSt-Pa₁₀ свидетельствует о наличии в них микропор. Для образцов клиноптилолитовых пород после модифицирования полимером (Cp-Pa₅, Cp-Pa₁₀, Cp-Pa₂₀) наблюдается бимодальное распределение пор. Форму петель гистерезиса можно отнести к типу H2, что свидетельствует о наличии в образцах бутылкообразных мезопор.

Анализ данных табл. 3 показал, что увеличение содержания ПАА в составе образцов до 20 мас. % привело к уменьшению их удельной площади поверхности: $S_{\text{Ленгмюр}}$ в ~2 раза, а $S_{\text{БЭТ}}$ на ~30%. Обнаружено, что удельная поверхность клиноптилолит-стильбитовых пород выше на 18–20%, чем клиноптилолитовых. Известно [21], что удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ формируется за счет поверхности мезо- и микропор, но поверхность микропор недоступна для крупных частиц фракций нефти. Удельный объем пор возрастает для всех модифицированных полимером клиноптилолитовых пород, за исключением CpSt-Pa₁₀ и CpSt-Pa₂₀. При модифицировании клиноптилолитовых пород поливиниловым спиртом текстурные свойства органо-минеральных сорбентов изменялись подобным образом [15].

Влияние содержания ПАА в клиноптилолитовых образцах на физические и сорбционные свойства в сравнении с механоактивированными породами показано в табл. 4. Обнаружено снижение насыпной плотности на 13 (CpSt-Pa₂₀) и 16% (Cp-Pa₂₀), снижение истинной плотности

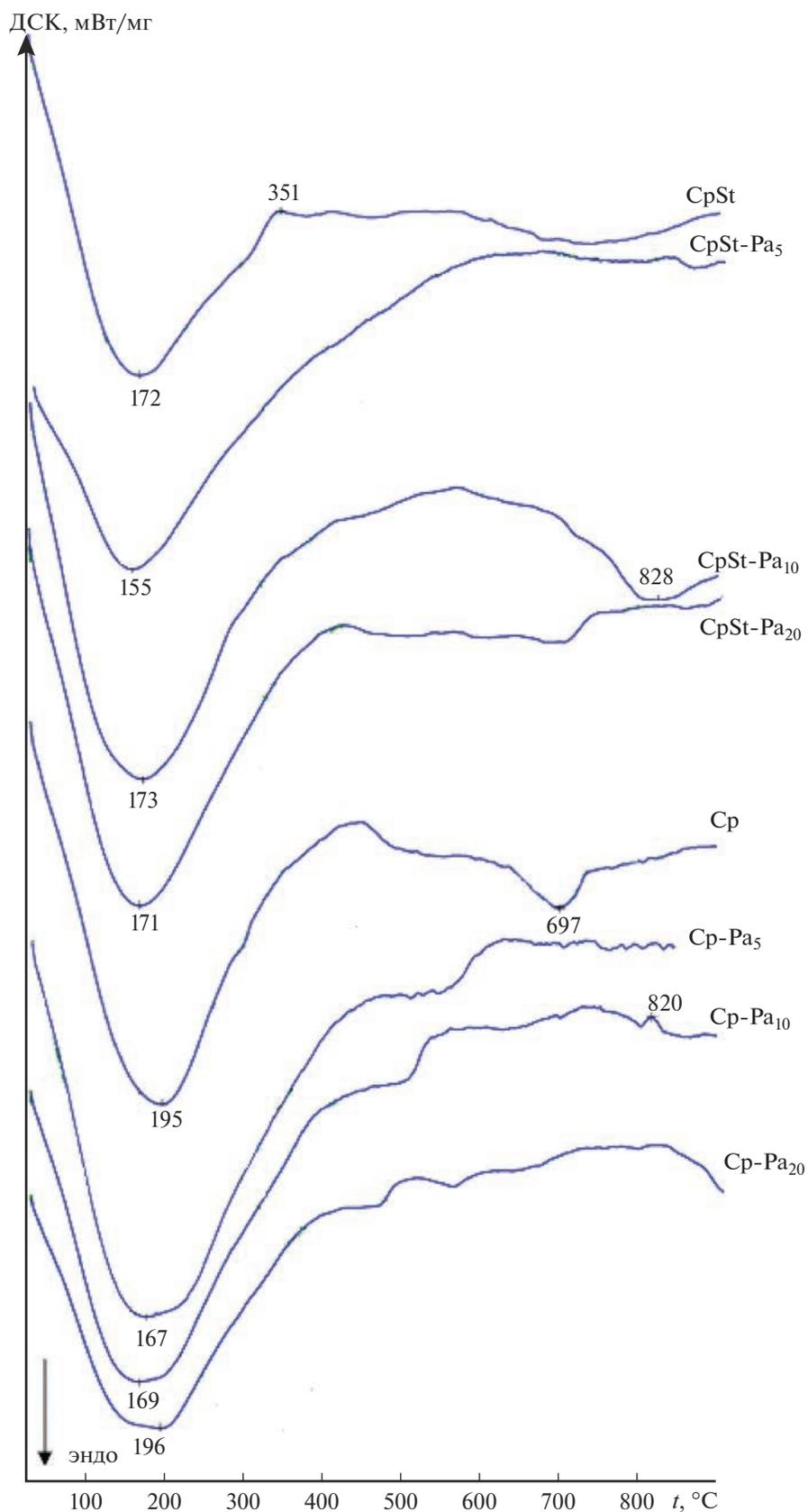


Рис. 4. ДСК-кривые образцов цеолитовых пород, механоактивированных без модификатора и совместно с ПАА: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; Pa_n соответствуют массовому содержанию в образцах ПАА.

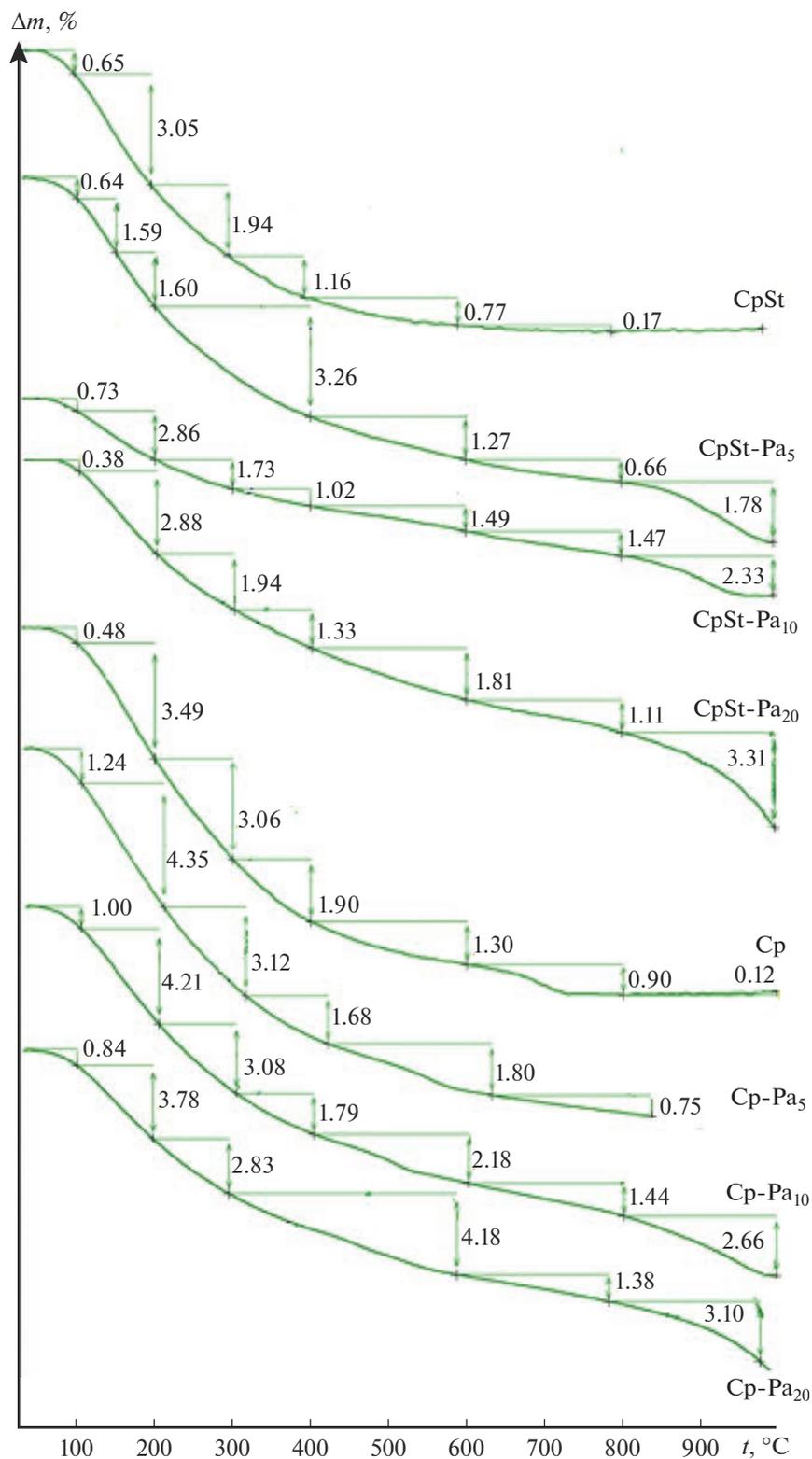


Рис. 5. Потери массы образцов цеолитовых пород, механоактивированных без модификатора и совместно с ПАА, при нагревании: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; Pa_n соответствуют массовому содержанию в образцах ПАА.

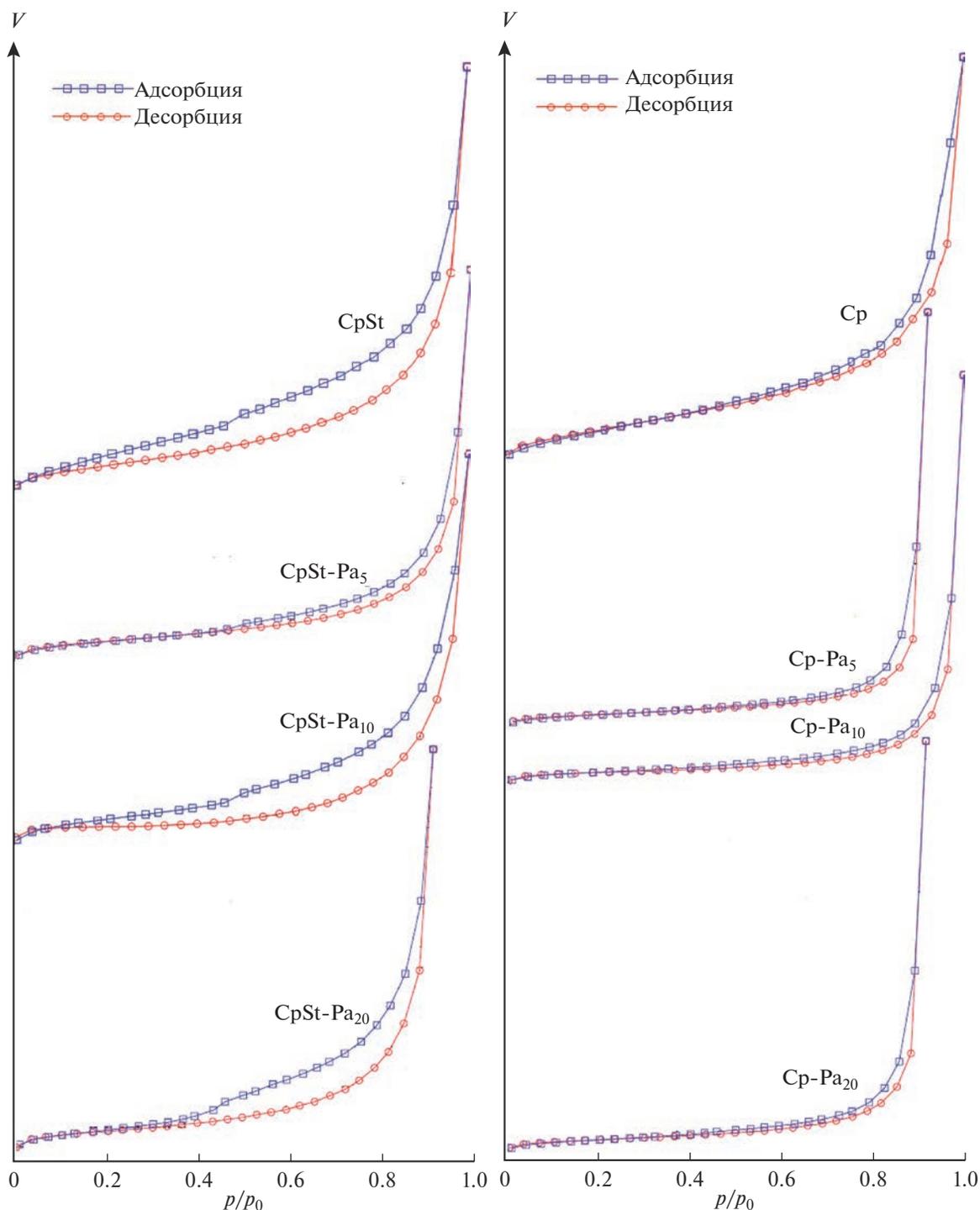


Рис. 6. Изотермы адсорбции–десорбции азота для цеолитовых пород, механоактивированных без модификатора и совместно с ПАА: CpSt – клиноптилолит–стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; Pa_n соответствуют массовому содержанию в образцах ПАА.

на 12 (CpSt-Pa₅) и 5% (Cp-Pa₅, Cp-Pa₂₀), повышение гигроскопической влажности в 1.1 (CpSt-Pa₅) и 1.5 раза (Cp-Pa₅, CpSt-Pa₁₀). Понижение плотности можно связать с аморфизацией структуры

материала. Однако наблюдаемые уменьшения насыпной и истинной плотностей в несколько раз меньше, чем при модифицировании цеолитовых пород поливиниловым спиртом. Так, при 20 мас. %

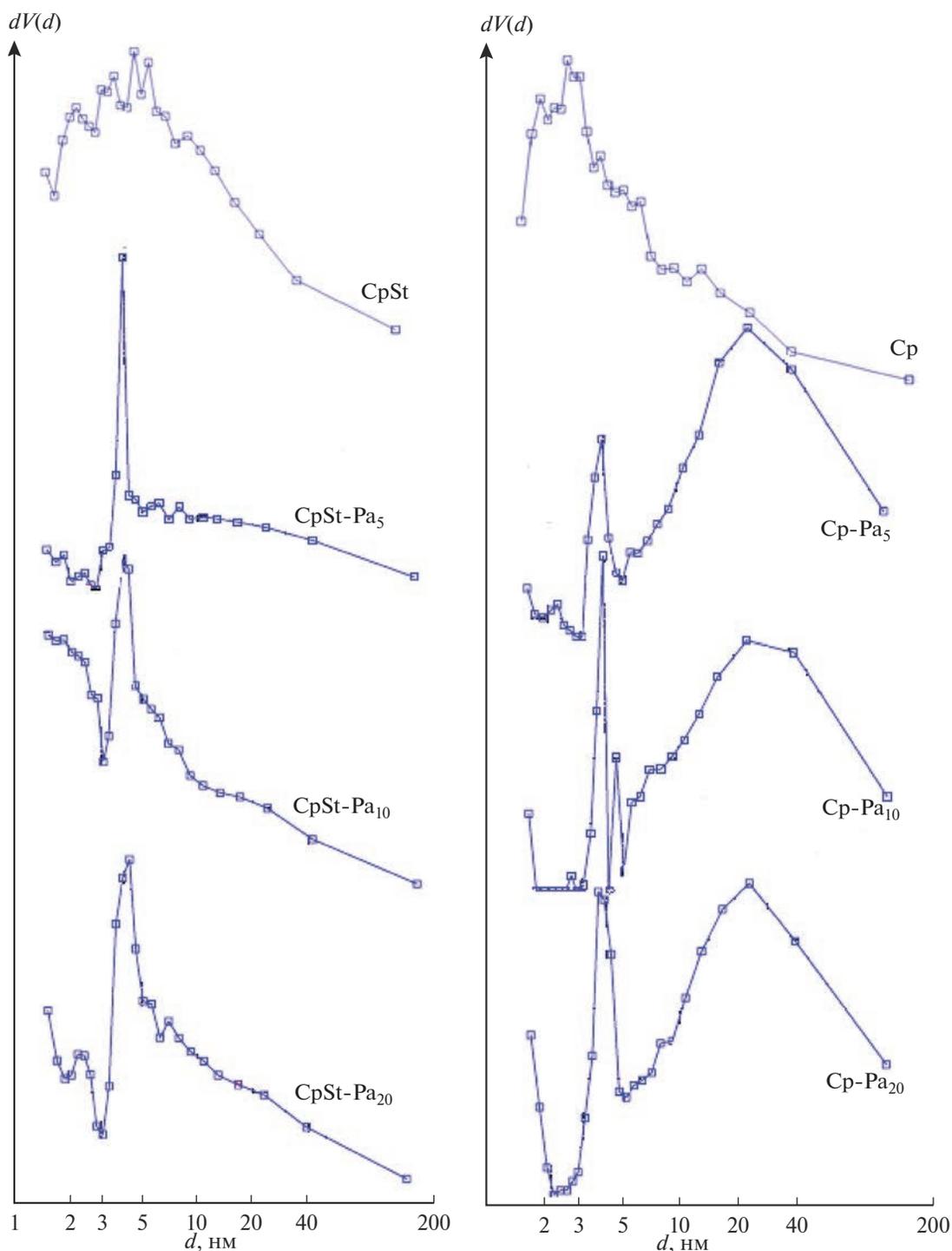


Рис. 7. Распределение пор по размерам в образцах цеолитовых пород, механоактивированных без модификатора и совместно с ПАА: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; Pa_n соответствуют массовому содержанию в образцах ПАА.

поливинилового спирта в составе механоактивированных органоминеральных образцов при равных условиях регистрируется снижение насыпной и истинной плотности на 44, 42 и 21, 13% для клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилоли-

товой пород соответственно. Обнаружено снижение нефтеемкости на твердой поверхности при содержании полимера 5 и 10 мас. % и практически одинаковые значения сорбционной емкости по нефти при его содержании 20 мас. %. Следова-

Таблица 3. Текстуальные свойства цеолитовых (клиноптилолитовых) пород, механоактивированных без и с органическим модификатором ПАА, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота

Образец	$S, \text{ м}^2/\text{г}$				$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$
	БЭТ	Ленгмюр	БДХ, адсорбция	БДХ, десорбция	адсорбция		десорбция	
СрSt	34.6	68.4	38.1	66.6	0.16	4.6	0.17	4.3
СрSt-Ра ₅	33.1	45.1	27.3	32.0	0.18	1.5	0.18	3.9
СрSt-Ра ₁₀	—*	27.8	14.4	25.0	0.10	8.0	0.10	4.2
СрSt-Ра ₂₀	24.7	33.3	18.4	33.4	0.13	6.2	0.13	3.9
Ср	28.8	52.5	35.0	39.4	0.12	2.6	0.12	2.2
Ср-Ра ₅	26.5	36.3	23.0	28.1	0.31	128.2	0.31	24.2
Ср-Ра ₁₀	21.2	28.5	14.2	19.0	0.20	16.0	0.20	3.9
Ср-Ра ₂₀	19.9	26.8	14.2	18.8	0.19	16.1	0.19	23.8

* Данные не приведены в связи с низкой степенью достоверности.

Таблица 4. Влияние содержания органического модификатора ПАА (ω) в цеолитовых (клиноптилолитовых) породах на физические и сорбционные свойства

Образец	Порода	$\omega_{\text{ПАА}}, \text{ мас. \%}$	$d_{\text{насыпная}}, \text{ г/см}^3$	$d_{\text{истинная}}, \text{ г/см}^3$	$W, \%$	SC, г/г
СрSt	Клиноптилолит-стильбитовая	0	0.70 ± 0.01	2.20 ± 0.04	4.88 ± 0.03	1.30 ± 0.03
СрSt-Ра ₅		5	0.68 ± 0.01	1.94 ± 0.04	7.57 ± 0.02	1.14 ± 0.09
СрSt-Ра ₁₀		10	0.68 ± 0.01	1.97 ± 0.01	7.48 ± 0.02	1.07 ± 0.09
СрSt-Ра ₂₀		20	0.61 ± 0.01	1.97 ± 0.02	6.82 ± 0.02	1.31 ± 0.03
Ср	Клиноптилолитовая	0	0.68 ± 0.01	2.04 ± 0.03	6.71 ± 0.05	1.31 ± 0.04
Ср-Ра ₅		5	0.63 ± 0.01	1.94 ± 0.04	7.61 ± 0.02	1.23 ± 0.17
Ср-Ра ₁₀		10	0.62 ± 0.00	1.97 ± 0.03	7.61 ± 0.02	1.13 ± 0.24
Ср-Ра ₂₀		20	0.57 ± 0.01	1.94 ± 0.03	6.99 ± 0.02	1.33 ± 0.15

Примечание. W – гигроскопическая влажность, SC – сорбционная емкость.

тельно, ПАА не способствует эффективному повышению сорбционной емкости органоклиноптилолитов по нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы с добавками 5, 10, 20 мас. % ПАА модифицированы ударно-сдвиговым воздействием с дозой механической энергии 2.16 кДж/г. Установлено, что вследствие эффекта Ребиндера увеличение содержания модификатора сопровождается повышением количества аморфной фазы и снижением относительной степени кристалличности клиноптилолита. Физическая сорбция ПАА на клиноптилолитах подтверждается гипсохромным и батохромным сдвигом ПП гидроксильных и силоксановых групп соответственно. Повышение содержания ПАА до 20 мас. % в составе клиноптило-

лит-стильбитового и клиноптилолитового сорбентов сопровождается снижением насыпной и истинной плотностей на 13, 16 и 10, 5%, снижением удельной площади поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ на 29, 31%, повышением гигроскопической влажности на 40, 4% соответственно.

Установлено, что модификация ПАА способствует развитию мезопористости и эффективно повышает удельный объем пор клиноптилолитовой породы (Ср-Ра₅, Ср-Ра₁₀, Ср-Ра₂₀). Вычислено, что дегидратация клиноптилолитов в температурном интервале от 50 до 200°C описывается формально-кинетическими уравнениями первого и второго порядков. Нефтеемкость снижается при содержании ПАА в модифицированных природных цеолитах 5 и 10% и практически не повышается при 20 мас. % этого полимера.

Таким образом, выгоднее использовать механоактивированные природные цеолиты в каче-

стве нефтяных сорбентов и применять как модификатор не ПАА, а поливиниловый спирт [15].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Т.В. Дербеневу за участие в проведении экспериментальных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проведено в соответствии с темой НИР ГЗ ИХС РАН 0081-2022-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита; пер. с англ. Клячко А.Л. и др. М.: Мир, 1976. 784 с.
2. Pabi's-Mazgaj E., Gawenda T., Pichniarczyk P., Stempkowska A. Mineral Composition and Structural Characterization of the Clinoptilolite Powders Obtained from Zeolite-Rich Tuffs // *Minerals*. 2021. V. 11. № 10. P. 1030. <https://doi.org/10.3390/min11101030>
3. Bandura L., Wozzuk A., Kołodyńska D., Franus W. Application of Mineral Sorbents for Removal of Petroleum Substances: A Review // *Minerals*. 2017. V. 7. № 3. P. 37. <https://doi.org/10.3390/min7030037>
4. Dosa M., Grifasi N., Galletti C., Fino D., Piemetti M. Natural Zeolite Clinoptilolite Application in Wastewater Treatment: Methylene Blue, Zinc and Cadmium Abatement Tests and Kinetic Studies // *Materials*. 2022. V. 15. P. 8191. <https://doi.org/10.3390/ma15228191>
5. Özkan V., Özkan A. Adsorptive Desulfurization of Crude Oil with Clinoptilolite Zeolite // *Nat. Eng. Sci.* 2022. V. 7. № 3. P. 284–293. <https://doi.org/10.28978/nesciences.1222495>
6. Джусибеков У.Ж., Чернякова Р.М., Кайынбаева Р.А., Султанбаева Г.Ш., Агатаева А.А. Методы обезвреживания и утилизации нефтешламов // *Хим. журн. Казахстана*. 2020. № 1 (69). С. 15–30.
7. Pabis-Mazgaj E., Pichniarczyk P., Stempkowska A., Gawenda T. Possibility of Using Natural Zeolite Waste Granules Obtained by Pressure Agglomeration as a Sorbent for Petroleum Substances from Paved Surfaces // *Materials*. 2022. V. 15. № 19. P. 6871. <https://doi.org/10.3390/ma15196871>
8. Hoaghia M.-A., Aschilea I., Babalau-Fuss V., Becze A., Cadar O., Roman C., Roman M., Senila M., Kovacs E. Activated Natural Zeolites for Petroleum Hydrocarbons Adsorption // *Stud. Chem. Univ. Babeş-Bolyai*. 2021. V. 66. № 2. P. 95–104. <https://doi.org/10.24193/subbchem.2021.2.08>
9. Дабижа О.Н., Дербенева Т.В., Хамова Т.В., Шилова О.А. Механическая активация клиноптилолитов как регулятор их сорбционной активности // *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. № 4. С. 419–428. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21040035>
10. Wołowiec M., Muir B., Bajda T., Zieba K., Kijak B., Franus W. Removal of BTEX and Hexane by Organo-Zeolites: The Influence of Surfactant Carbon Chain Length on the Sorption Process // *Desalination Water Treat.* 2017. V. 94. P. 120–128. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21537>
11. Muir B., Bajda T. Organically Modified Zeolites in Petroleum Compounds Spill Cleanup – Production, Efficiency, Utilization // *Fuel Process. Technol.* 2016. V. 149. P. 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.010>
12. Wołowiec M., Muir B., Bajda T. Sorption of Organic Compounds by Organo-Zeolites // *Geol. Geophys. Environ.* 2016. V. 42. № 1. P. 139–140. <https://doi.org/10.7494/geol.2016.42.1.139>
13. Bohács K., Fajtli J., Bokányi L., Muksi G. Control of Natural Zeolite Properties by Mechanical Activation in Stirred Media Mill // *Arch. Metall. Mater.* 2017. V. 62. 2B. P. 1399–1406. <https://doi.org/10.1515/amm-2017-0216>
14. Buzjmov A.Y., Kulkov S.N., Kurovics E., Eck W., Pappert S. Influence of Mechanical Activation on the Properties of Natural Zeolites from Tokaj Mountain // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 175. P. 012033. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/175/1/012033>
15. Дабижа О.Н., Хамова Т.В., Шилова О.А. Механохимическое модифицирование цеолитовых пород поливиниловым спиртом для повышения их нефтеемкости // *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 12. С. 1383–1395. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22120065>
16. Ганиев И.М., Калимуллина Г.З., Сингизова В.Х., Бельх А.М. О влиянии полиакриламида на процессы подготовки нефти при применении технологии сшитых полимерных систем // *Нефтегазовое дело*. 2022. Т. 20. № 2. С. 27–37. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2022-2-27-37>
17. Baybas D., Ulusoy U. Polyacrylamide–clinoptilolite/Y-Zeolite Composites: Characterization and Adsorptive Features for Terbium // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 187. № 1–3. P. 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.014>
18. Surkova T.Yu., Abdikerim B.E., Berkinbayeva A.N., Azlan M.N., Baltabekova Zh.A. Obtaining Modified Sorbents Based on Natural Raw Materials of Kazakhstan and Research of Their Properties // *Kompleksn. Ispol'z. Miner. Syřya*. 2022. V. 322. № 3. P. 23–32. <https://doi.org/10.31643/2022/6445.25>
19. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Особенности эффекта Ребиндера в полимерах. Обзор // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 5. С. 451–470. <https://doi.org/10.7868/S0044185613050100>
20. Detreköy E.J., Jacobs P.A., Kalló D., Uytterhoeven J.B. The Nature and Catalytic Activity of Hydroxyl Groups in Clinoptilolite // *J. Catal.* 1974. V. 32. № 3. P. 442–451. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(74\)90095-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(74)90095-5)
21. Bandura L., Panek R., Franus W. The Use of Clinoptilolite and Synthetic Zeolites for Removal of Petroleum Substances // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. 2014. V. 781. P. 9–16.