



УДК 66.081.32

## Влияние массовой доли гидрофобного и ферромагнитного агентов на сорбционные характеристики карбоната кальция

Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Подрезова Ю.Г.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж*

Поступила в редакцию 13.06.2012 г.

### Аннотация

Методом сканирующей микроскопии изучена структура поверхности химически осаждённого и гидрофобного мела, ферромагнитного сорбента. Определены размер и форма частиц в системах: ПАВ-мел химически осаждённый и гидрофобный мел-ферромагнитный компонент. Построены изотермы сорбции, показывающие оптимальное соотношение компонентов в сорбенте, при котором происходит максимальная сорбция нефти, масла и бензина.

**Ключевые слова** мел, мел химически осаждённый, гидрофобный мел, ферромагнитный сорбент, изотерма сорбции

Studied by scanning microscopy, the surface structure of chemically-precipitated chalk and a hydrophobic, ferromagnetic sorbent. Determined by the size and shape particle in the systems: surfactant - chemically precipitated chalk and hydrophobic-ferromagnetic components. To construct sorption isotherms, showing the optimal ratio of the components of a sorbent, which is the maximum sorption of petroleum, oil and gasoline.

**Keywords:** chalk, chemically precipitated chalk, chalk hydrophobic, ferromagnetic sorbent, the sorption isotherm

### Введение

Ежегодно возрастает количество отходов, которые в незначительной степени подвергаются утилизации. Например, химически осаждённый мел – побочный продукт при синтезе нитроаммофоски. Использование отходов производства в качестве сырьевой базы является одной из основных задач современной экологии.

Известно, что мел обладает высокой маслоёмкостью, это свойство может быть использовано при создании карбонатного сорбента для сбора нефти и нефтепродуктов. Изготовление сорбентов из отходов производства и их применение для очистки водной поверхности от нефти и нефтепродуктов позволяет решить проблему разлива нефти [1, 2]. С целью усовершенствования способа очистки поверхности воды от нефтяных плёнок, нами разработан новый порошковый сорбент на основе дешёвого и экологически чистого сырья - отхода производства минеральных удобрений, обладающего высокой сорбционной емкостью.

Важной характеристикой сорбционного материала является качество его поверхности и дисперсность. Нами исследовано влияние модифицированной

обработки поверхности частиц химически осаждённого мела и ферромагнитного сорбента на сорбционную способность поглощать нефтепродукты.

Так как химически осаждённый мел является гидрофильным, то стоит задача придания ему водоотталкивающих свойств путем создания на поверхности тонких слоев гидрофобизаторов органической или кремнийорганической природы, сорбция на которых обусловлена преимущественно дисперсионными силами. На границе раздела сорбент — водный раствор накапливаются органические молекулы, являющиеся наиболее сложными многоэлектронными системами, чем молекулы воды. Особый интерес представляют сорбенты с магнитными свойствами, т.к. они, насыщенные нефтью, легко собираются с водной поверхности с помощью магнитного поля. Для придания сорбенту гидрофобных свойств, в его основу включают полимерные составляющие [3-5]. Такие сорбенты обладают высокой сорбционной ёмкостью, хорошими магнитными характеристиками. Однако из-за высокой стоимости не находят широкого применения.

Исследован сорбент, обладающий магнитными свойствами на основе хлорного железа, железных стружек и хромсодержащих промывных вод [6]. Недостатками данного сорбента являются низкие механическая прочность и степень плавучести, недостаточная экологическая безопасность, что свидетельствует о его недостаточной пригодности для сбора нефти и нефтепродуктов с водной поверхности.

## Эксперимент

Методом сканирующей микроскопии исследована поверхность химически осаждённого, гидрофобного мела и ферромагнитного сорбента. Для приготовления ферромагнитного сорбента в качестве основы использовали химически осаждённый мел. В его состав при нагревании добавляли ферромагнитный (магнетит) и гидрофобный агенты (ПАВ), далее смесь подвергали гомогенизации. При этом происходит измельчение и равномерное перераспределение частиц  $Fe_3O_4$  по всему объёму сорбента. Анионное ПАВ, представленное производными жирных кислот, при температуре  $60^\circ C$  расплавляется и при смешивании равномерно покрывает смесь магнетита и мела. Термическую модификацию химически осаждённого мела проводили при температуре  $60^\circ C$ . Образцы сорбента помещали в фарфоровые тигли, взвешивали и выдерживали в течение 20 мин.

Исследована сорбционная ёмкость мела гидрофобного и ферромагнитного сорбента. Нефтеёмкость определяли по следующей методике. Берется навеска сорбента массой 6-8г, помещается в фильтровальную воронку, на дно которой положена перфорированная пластина. В воронку, заполненную сорбентом, заливается нефть (моторное масло, бензин) так, чтобы сорбент полностью находился под их слоем. В таком положении сорбент находится 30 минут, после чего нефть (моторное масло, бензин) сливается. На сорбент устанавливается через прокладку пригруз (0,1-0,15 кг на воронку диаметром 60 мм), выдерживаемый 5 минут. Затем сорбент выгружается из воронки и взвешивается на аналитических весах. Поглощающую способность (А, %) рассчитывали по формуле [8].

$$A = (P_t - P_o) / P_o \times 100 \%, \quad (1)$$

где  $P_t$ - вес сорбента после погружения в нефть, г;  $P_o$ - первоначальный вес сорбента, г.

## Обсуждение результатов

Микроструктурный анализ поверхности образцов химически осаждённого мела, гидрофобного мела и ферромагнитного сорбента осуществляли методом сканирующей микроскопии на приборе JSM-6380.

Как видно из микрофотографий (рис. 1), частицы мела, химически осаждённого, имеют округлую форму, поверхность которых деформирована, что связано с особенностями технологического процесса получения нитроаммофоски. Наблюдается спайность отдельных элементов, что свидетельствует о невысокой прочности образца. Установлены размеры частиц мела и их количество: 20 мкм (40%), 50 мкм (30%), 75 мкм (20%) и 100 мкм (10%).

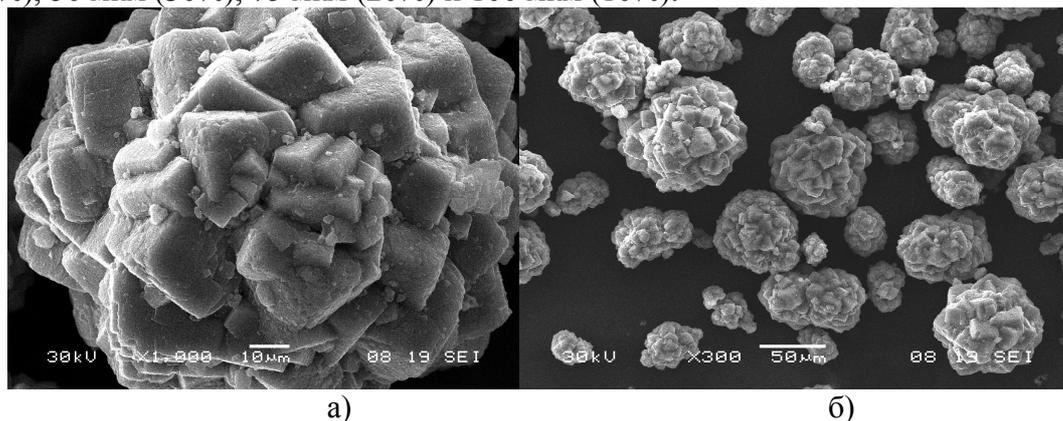


Рис. 1. Микрофотографии мела химически осаждённого  
а) увеличение в 1000 раз, б) увеличение в 300 раз

Было проведено сравнительное микроскопическое исследование мела, модифицированного ПАВами различной концентрации: 1% (рис.2, а), 3% (рис. 2, б), 5% (рис. 2, в). Гидрофобизация мела осуществляется в смесителе, снабжённого ножами. За счёт этого происходит значительное уменьшение частиц мела до размеров (0,1 - 1 мкм). Видна неоднородность системы, частицы имеют вытянутую форму за счёт агрегации, их структуру трудно распознать, что связано с равномерным покрытием ПАВа. Это подтверждается высокой гидрофобностью образцов. При гидрофобизации полярного дисперсного мела с ПАВ происходит образование адсорбционных слоёв, в которых полярные группы ПАВ располагаются на поверхности твёрдой фазы, а углеводородные цепи находятся в слое гидрофобного агента [7]. Такое модифицирование поверхности качественно меняет характер контактного взаимодействия мела с водой.

Гидрофобные молекулы ПАВа обволакивают и связывают частицы мела, на поверхности агломератов появляются рыхлые впадины, трещины, каналы. Наблюдается значительная дефектность поверхности, что свидетельствует о сорбционных способностях образцов.

Обнаружено, что при увеличении концентрации ПАВа наблюдается агрегация частиц с образованием более развитой поверхности. Размер конгломератов колеблется от 1 до 3 мкм, виднеются незначительные пустоты. Укрупнение частиц сопровождается не ростом размеров каждой отдельной частицы мела, а их агрегацией за счёт увеличения массовой доли ПАВ.

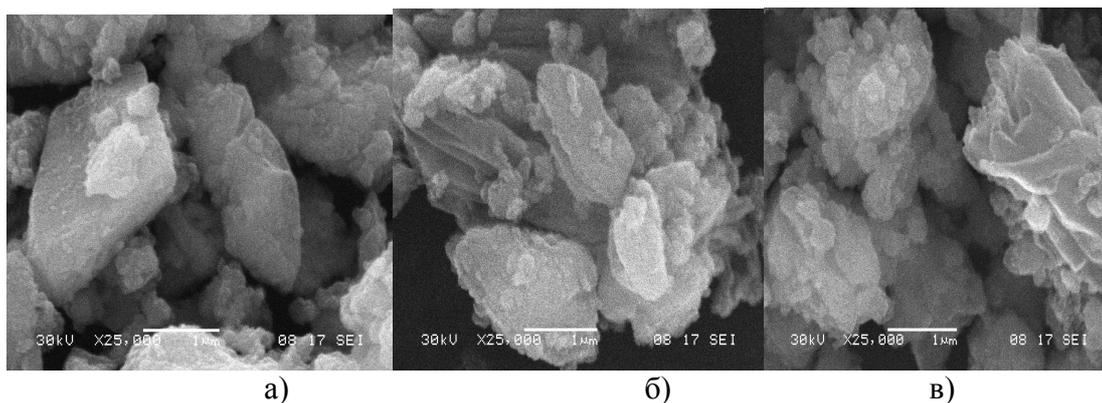


Рис. 2. Микрофотографии модифицированного мела  
а) 1% ПАВ; б) 3% ПАВ; в) 5% ПАВ

На рис. 3 представлена микрофотография ферромагнитного сорбента. Видно, что при введении магнетита в систему структура поверхности существенно не меняется по сравнению с модифицированным мелом. В процессе перемешивания системы мел химически осаждённый - ПАВ - ферромагнитный компонент размер частиц уменьшается (0,1 - 1 мкм).

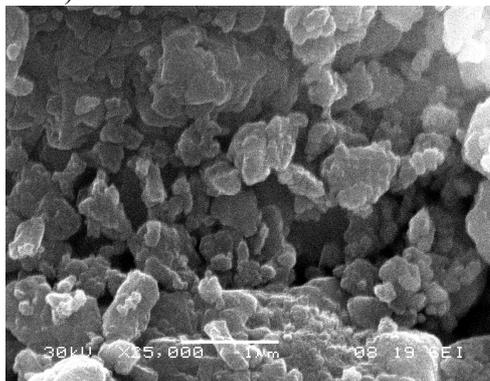


Рис. 3. Микрофотография ферромагнитного сорбента

Ферромагнитный сорбент представляет собой устойчивую систему высокодисперсных частиц магнитного материала и модифицированного мела. Свойства сорбента определяются совокупностью характеристик входящих в нее компонентов (массовой доли ПАВа, мела, магнетита). Серия проведённых экспериментов дала возможность определить оптимальное соотношение компонентов в ферромагнитном сорбенте.

По вышеуказанной методике определили сорбционную ёмкость мела модифицированного ПАВами и ферромагнитного сорбента. Экспериментально построены изотермы сорбции, отражающие наиболее оптимальный состав компонентов в сорбенте, при котором наблюдается максимальная сорбция нефти и нефтепродуктов.

На рис. 4 представлена зависимость сорбционной ёмкости гидрофобного мела от концентрации ПАВа. Анализ рисунка показывает, что увеличение  $\omega$  ПАВа в системе приводит к уменьшению сорбционных характеристик сорбента, что, по-видимому, связано с ростом доли гидрофобных участков. При массовых долях ПАВ 1 - 5 % наблюдается незначительное уменьшение, а при  $\omega$  более 5 % - резкое уменьшение степени извлечения нефти. При сорбции бензина и масла наблюдается меньшая зависимость степени извлечения от массовой доли ПАВа в сорбенте.

Погрешность измерения, обусловленная несовершенством метода, определяли методом Корнфельда по формуле:

$$\Delta X = (X_{\max} - X_{\min}) / 2, \quad (2)$$

где  $\Delta X$  - абсолютная погрешность;  $X_{\max}$  - максимальный результат измерений;  $X_{\min}$  - минимальный результат измерений.

Экспериментально установили численное значение погрешности измерений, которая составила  $\Delta X = 0,01 \div 0,03$ .

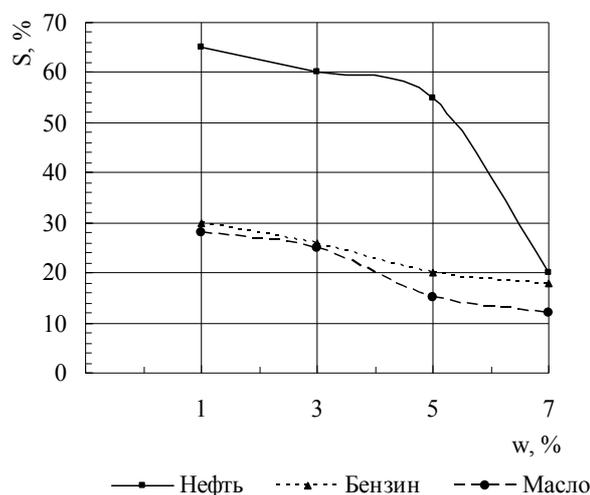


Рис. 4. Зависимость степени извлечения (S, %) нефти, масла и бензина от концентрации ПАВа (w, %) в гидрофобном меле

Оптимальное количество магнетита в составе сорбента установлено экспериментально. По опытным данным была построена зависимость степени извлечения нефти, масла и бензина от концентрации магнетита в системе (рис. 5).

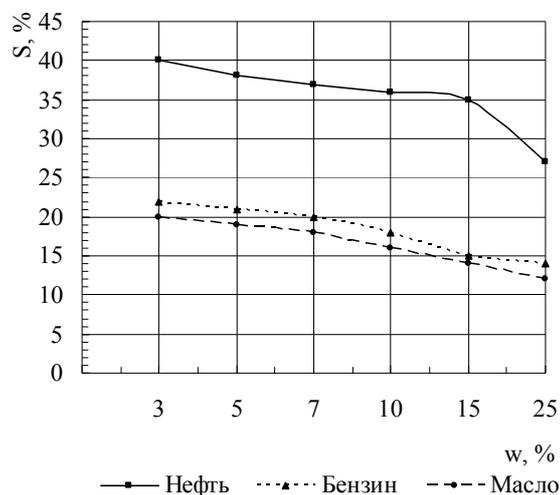


Рис. 5. Зависимость степени извлечения (S, %) нефти, масла и бензина от концентрации магнетита (w, %) в сорбенте

Увеличение количества магнетита в составе сорбента приводит к увеличению суммарной поверхности частиц и к уменьшению свободного объема дисперсии и, следовательно, к снижению сорбционной способности сорбента.

## Заключение

Установлены размеры частиц, их количество, поверхностное состояние мела, химически осаждённого, мела гидрофобного и ферромагнитного сорбента.

Методом сканирующей микроскопии показано равномерное распределение ПАВов на поверхности частиц химически осаждённого мела и ферромагнитного сорбента.

Изучено влияние массовой доли ПАВа и ферромагнитного компонента на свойства сорбента.

Определено оптимальное количество ПАВа и ферромагнитного компонента, при котором наблюдается максимальная сорбция нефти, масла и бензина. По изотермам сорбции видно, что при концентрации ПАВа 1% и магнетита 3% наблюдается наибольшая сорбционная способность.

## Список литературы

1. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. Москва – Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2005. 268 с.
2. Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н., Макарова Ю.А. Очистка сточных вод от ионов тяжёлых металлов с помощью сорбентов – отходов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной отраслей промышленности // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2009. № 9. С. 43.
3. Магеррамов А.М., Рамазанов М.А., Азизов А.А., Алосманов Р.М. Применение нанотехнологии для сбора нефти с водной поверхности // Нанотехника. 2007. № 12. С. 82-83.
4. Мелкозеров В.М., Васильев С.И., Вельп А.Я., Крылышкин Р.Н., Марьянчик Д.И. Эксплуатационные свойства полимерных сорбентов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2011. Т. 4. № 4. С. 369-379.
5. Лакина Т.А. Высокоэффективный фильтрующий материал для очистки промышленных и сточных вод от нефтяных загрязнений - сорбент "МЕГАСОРБ" // Водоочистка. 2006. № 7. С. 38-44.
6. Пат. №: RU2226126. Пористый магнитный сорбент / Тишин А.М., Спичкин Ю.И. Оpubл. 27.03.2004.
7. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. шк. 2004. 445 с.
8. ТУ 2164- 001- 74347883 – 2006 Сорбенты природные.

**Нифталиев Сабухи Ильич**, д.х.н., профессор, зав. кафедрой неорганической химии и химической технологии, Воронежский Государственный Университет Инженерных Технологий, Воронеж

**Перегудов Юрий Семёнович** - к.х.н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

**Подrezова Юлия Геннадьевна** - соискатель кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский Государственный Университет Инженерных Технологий, Воронеж

**Niftaliev Sabukhi I.** - doctor of chemistry sciences, professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh

**Peregudov Yuri S.** - Ph.D., Associate professor of the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh

**Podrezova Yulia G.** - Competitor of the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Engineering, Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh, e-mail: yulia.podrezova@yandex.ru