

УДК 544.032.2:549.678:544.723.212

## МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВЫХ ПОРОД ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ НЕФТЕЕМКОСТИ

© 2022 г. О. Н. Дабижа<sup>1</sup>, \*, Т. В. Хамова<sup>1</sup>, О. А. Шилова<sup>1, 2</sup>

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

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”, ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

\*e-mail: dabiga75@mail.ru

Поступила в редакцию 28.05.2022 г.

После доработки 14.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

Изучено влияние механоактивации и модификации поливиниловым спиртом (ПВС) цеолитовых – клиноптилолитовых и клиноптилолит-стильбитовых – пород на их состав, структуру и сорбционную нефтеемкость. Энергонапряженность вибрационного стирателя составляла 12 Вт/г; доза подведенной к веществу механической энергии – 2.16 кДж/г; отношение массы стальных размольных тел к массе образца – 32 : 1. Образцы изучены методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, низкотемпературной адсорбции азота. Найдено, что клиноптилолит-стильбитовая или клиноптилолитовая породы, модифицированные 20 мас. % ПВС, имеют улучшенную на 15–18% нефтеемкость на твердой поверхности.

**Ключевые слова:** цеолиты, клиноптилолит, поливиниловый спирт, механоактивация, нефтесорбенты

**DOI:** 10.31857/S0002337X22120065

### ВВЕДЕНИЕ

Цеолитовые (клиноптилолитовые) породы широко распространены в Забайкальском крае и известны как дешевые перспективные сорбенты [1–3] и молекулярные сита [4]. Модификация природных цеолитов может сделать их пригодными для сорбции анионов и органических соединений. С помощью адгезионного и полимеризационного способов клиноптилолитовые туфы модифицировали полипропиленом [5], полигексаметиленгуанидином [6], полиорганосилоксанами [7], хитозаном [8], полиэтиленимином [9], полипирролом [10], полианилином [11], лигноцеллюлозой, модифицированной силоксанами [12] и другими полимерами. Биоразлагаемый поливиниловый спирт (ПВС)  $[-CH_2-CH(OH)-]_n$  применяют в составе углеродных сорбентов [13]. Представляет интерес использовать этот полимер в качестве органического модификатора из-за возможности образования межмолекулярных связей между гидроксогруппами и силанольными группами  $\equiv Si-OH$  клиноптилолита и повышением сродства неорганического материала к углеводородам.

Сорбционная нефтеемкость природных цеолитов – клиноптилолитов – составляет 0.19–0.22 [14],

0.47–0.65 [15], а синтетических цеолитов Na-P1 – 1.24–1.40 г/г [14]. Механическая активация цеолитов приводит к количественному накоплению дефектов и искажений в кристаллической структуре и переводу их в микро- и нанодисперсное состояние [16], развитию мезопористости [3]. Активированным (в частности, аморфным) слоям свойственны аномально высокие химическая активность и сорбционная способность [3, 17]. Механическая деструкция полимеров приводит к росту новой поверхности, образованию свободных радикалов – активных центров. Введение поверхностно-активного вещества в высокоэнергонапряженный измелчительный процесс будет способствовать, согласно П.А. Ребиндеру, усилению разрушения и нарастанию дефектности или пассивации поверхности и уменьшению структурных дефектов [18]. Однако направленное повышение дефектно-аморфного состояния путем механоактивации цеолитовых пород совместно с ПВС исследовано недостаточно.

Цель данной работы – изучение влияния механоактивации и модификации ПВС клиноптилолитовых пород на их структуру и сорбционную нефтеемкость.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Природные цеолиты – клиноптилолит-стильбитовую (CpSt) и клиноптилолитовую (Cp) породы с содержанием цеолитов ~70 и 80% соответственно (Холинское и Шивыртуйское месторождения, Забайкальский край, Россия) и примесных минералов – микроклина (образец CpSt) и кварца (образцы CpSt, Cp) – предварительно измельчали валковой дробилкой до размеров частиц от 0.25 до 4.00 мм. По результатам ранее проведенных исследований [3], элементный состав (мас. %): Si (32.21), Al (6.48), Fe (0.56), Mg (0.12), Ca (1.29), Na (1.20), K (3.06), O (55.67) – образец CpSt и Si (27.14), Al (6.54), Fe (1.07), Mg (0.56), Ca (1.63), Na (0.73), K (1.63), O (60.70) – образец Cp; соотношение Si/Al > 4 свидетельствует о термической стабильности пород [19].

В качестве модификатора применяли ПВС (марка PVA 1799, Китай) со степенью полимеризации  $1750 \pm 50$  и степенью гидролиза более 90%. Время полного растворения 1 г ПВС в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при 90°C без перемешивания равно 195 мин.

Органоминеральные сорбенты получали механической активацией воздушно-сухой смеси цеолитовых пород: клиноптилолит-стильбитовой (CpSt) и клиноптилолитовой (Cp) с добавками 5, 10 и 20 мас. % ПВС – в вибрационном чашевом истирателе ИВЧ-3 в течение 3 мин. Энергонапряженность истирателя и удельная доза подведенной механической энергии равны 12 Вт/г и 2.16 кДж/г соответственно, навеска пробы – 50 г, отношение массы размольных тел (сталь ХВГ) к массе образца – 32 : 1. Выбор времени механического воздействия обосновывается данными по механоактивации клиноптилолитовых пород, полученными авторами ранее [3], а также предотвращением слипания полимерных частиц вследствие разогрева размольных тел при температуре  $\leq 50^\circ\text{C}$ .

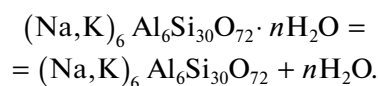
Морфологию поверхности изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6510LV-JEOL (Япония).

Рентгенограммы получали методом порошка на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр,  $U = 25$  кВ,  $I = 20$  мА,  $2\theta = 3^\circ - 65^\circ$ , шаг  $0.05^\circ$ ). Относительную степень кристалличности ( $k_{\text{отн}}$ ) клиноптилолита рассчитывали аналогично [3].

ИК-спектры записывали на инфракрасном фурье-спектрометре SHIMADZU FTIR-8400S в таблетках с KBr. Относительные интенсивности полос поглощения (ПП) вычисляли как отношение их длины до нулевой линии к длине ПП с максимальной интенсивностью при  $1040 - 1050$  см<sup>-1</sup>.

Термический анализ образцов проводили на синхронном термоанализаторе STA 449F1 NETZSCH ( $m = 15 - 21$  мг,  $t = 30 - 800^\circ\text{C}$ , Pt-тигли, динамиче-

ная атмосфера аргона, скорость нагрева  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ , образец сравнения – пустой тигель). Потерю воды в температурном интервале от 50 до  $150^\circ\text{C}$  представляли реакцией дегидратации клиноптилолита



Кинетические кривые этого процесса вычисляли согласно методике, приведенной в работе [20].

Удельную поверхность образцов измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота, используя модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и Ленгмюра, на установке Quantachrome NOVA 1200e. Вакуумирование проводили 17 ч при температуре 373 К. Распределение пор по размерам изучали по изотерме десорбции методом Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ).

Истинную плотность определяли пикнометрическим методом (рабочая жидкость – керосин ТС-1,  $d_{20^\circ\text{C}} = 0.78$  г/см<sup>3</sup>), насыпную плотность и гигроскопическую влажность – гравиметрическим методом.

Электрокинетический потенциал измеряли при 298 К с помощью анализатора размеров частиц и дзета-потенциала NanoBrook 90 PlusZeta (Brookhaven Instruments Corporation, США). Суспензию 1 мг порошка в 30 см<sup>3</sup> дистиллированной воды подвергали диспергированию в течение 15 мин с помощью ультразвуковой ванны Vilitek VBS-10H.

Нефтеемкость сорбента на твердой поверхности вычисляли после его помещения в сетку, погружения в нефть и выдержки в ней в течение 15 мин [3].

Водопоглощение порошков определяли по относительному увеличению массы за вычетом холостой пробы. Погрешность рассчитывали как среднеквадратичное отклонение при доверительной вероятности  $\alpha = 0.90$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На РЭМ-изображениях (рис. 1) механоактивированных цеолитовых пород (CpSt и Cp) наблюдаются высокодисперсные частицы и включения квазисферических агрегатов [3], а на изображениях органоминеральных образцов – агрегаты частиц микронных размеров сферической (CpSt-P<sub>5</sub>, Cp-P<sub>5</sub>) и пластинчатой (CpSt-P<sub>10</sub>, Cp-P<sub>10</sub>) форм. Микроструктуры клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород с содержанием ПВС 20 мас. % (CpSt-P<sub>20</sub>, Cp-P<sub>20</sub>) представляют собой темную однородную матрицу со светлыми рыхлыми агрегатами частиц неправильной пластинчатой формы, образованными за счет введения органиче-

**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	
		C	S	M	Q	$\Sigma I/I_0$	$k_{отн}$
CpSt	Клиноптилолит- стильбитовая	45	22	24	9	$676.47 + 234.2 + 423.31 = 1333.98$	1.00
CpSt-P <sub>5</sub>		41	27	24	8	$1000+247.27+208.20 = 1455.47$	1.09
CpSt-P <sub>10</sub>		42	11	33	14	$1000 + 215.72 + 382.03 = 1597.75$	1.20
CpSt-P <sub>20</sub>		43	38	19	0	$1000 + 171.48 + 390.58 = 1562.06$	1.17
Cr	Клиноптилолитовая	82	0	0	18	$1000 + 205.79 + 419.64 = 1625.43$	1.00
Cr-P <sub>5</sub>		83	0	0	17	$1000+316.47 + 558.44 = 1874.91$	1.15
Cr-P <sub>10</sub>		87	0	0	13	$1000 + 317.00 + 405.06 = 1722.06$	1.06
Cr-P <sub>20</sub>		83	0	0	17	$1000 + 0 + 221.04 = 1221.04$	0.75

Примечание. С – клиноптилолит, S – стильбит, M – микроклин, Q – кварц.

ского модификатора, хаотично распределенными по поверхности.

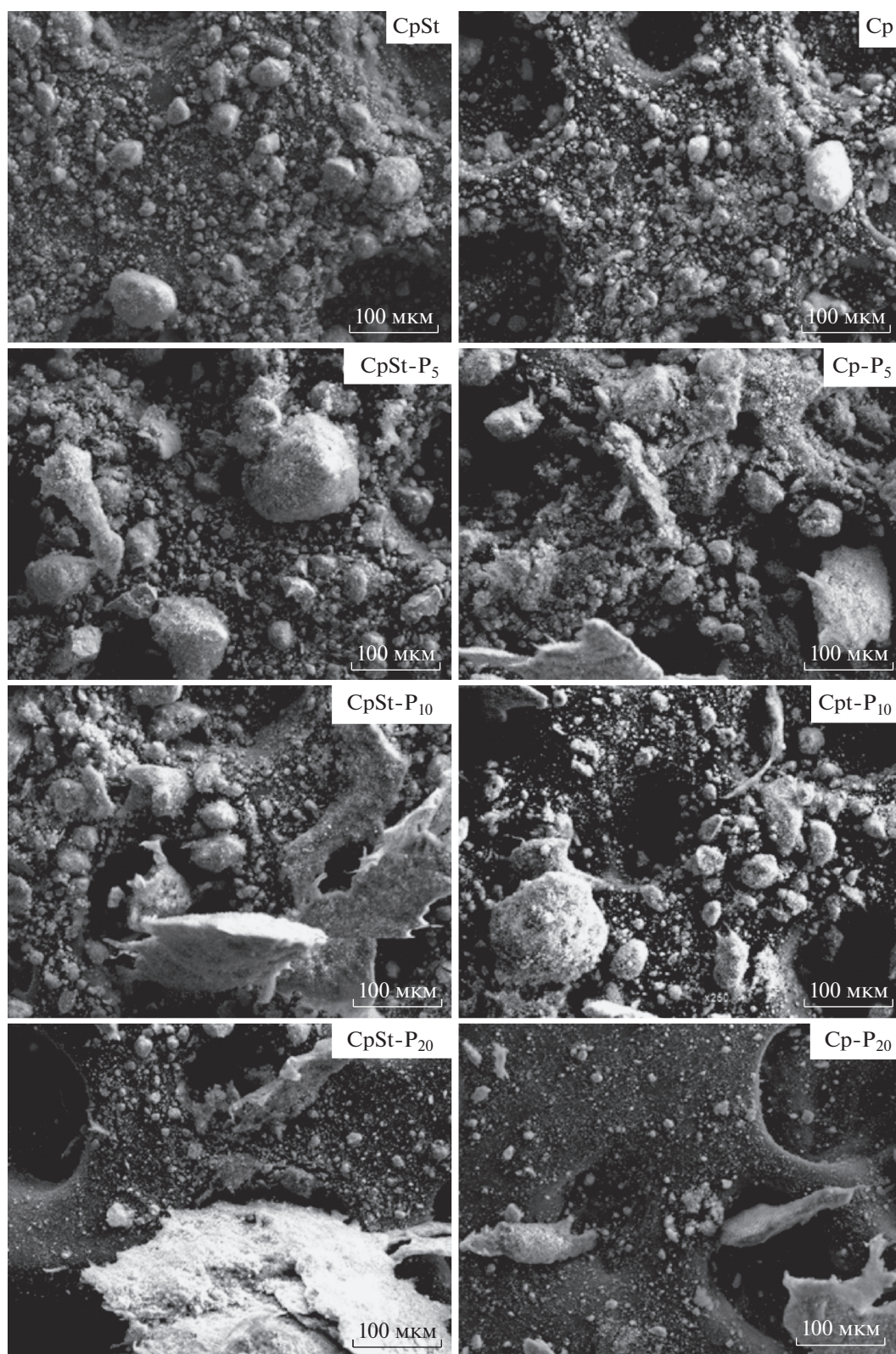
Слабые интенсивности и наличие гало на рентгеновских дифрактограммах механоактивированных образцов в области  $2\theta = 10^\circ-40^\circ$  (рис. 2) указывают на структурное несовершенство минералов и наличие рентгеноаморфной фазы. В наибольшей степени эта область выражена на дифрактограммах модифицированных 10 и 20 мас. % ПВС клиноптилолитовых пород (Cr-P<sub>10</sub>, Cr-P<sub>20</sub>, CpSt-P<sub>10</sub>, CpSt-P<sub>20</sub>). Заметное уширение рентгеновских линий в области  $2\theta = 18^\circ-25^\circ$  указывает на присутствие в составе образцов CpSt-P<sub>20</sub> и Cr-P<sub>20</sub> ультрадисперсных кристаллитов. В органоимодифицированных образцах изменяются соотношения минеральных фаз, и относительная степень кристалличности клиноптилолита выше, чем у образцов CpSt и Cr, за исключением Cr-P<sub>20</sub> (табл. 1).

В ИК-спектрах модифицированных ПВС образцов Cr-P<sub>5</sub>, Cr-P<sub>10</sub>, Cr-P<sub>20</sub> регистрируется смещение максимумов ПП валентных колебаний ОН-групп слабосвязанных молекул воды с 3619 до 3628 см<sup>-1</sup> [4] и уменьшение их относительной интенсивности в 2.2 раза (рис. 3) по сравнению с клиноптилолитовой породой (Cr). Увеличение степени разделения и снижение относительной интенсивности наиболее чувствительных к механическому воздействию [3] ПП антисимметричных валентных колебаний Si–O–Si от 0.80 до 0.47 наряду со смещением от 1204 до 1196 см<sup>-1</sup> (Cr и Cr-P<sub>20</sub>) указывают на некоторое упорядочение колебательных движений. Отмечаются сдвиги ПП, относящихся к колебаниям Si–ОН-групп, при 880 до 849 и симметричных валентных колебаний Al(Si)–O<sub>4</sub> при 723 до 731 см<sup>-1</sup> (ИК-спектры образцов Cr и Cr-P<sub>20</sub>). Низкочастотный сдвиг, увели-

чение относительной интенсивности в 1.4 раза и уширение ПП валентных колебаний ОН-групп свидетельствуют о повышении прочности межмолекулярных водородных связей в структуре образца CpSt-P<sub>5</sub>. В спектрах образцов CpSt-P<sub>10</sub> и CpSt-P<sub>20</sub> имеют место снижение относительной интенсивности ПП при 3621 см<sup>-1</sup>, обусловленной колебаниями ОН-групп в Si–ОН (Al), всего на 3 и 6%, сдвиг ПП Si–ОН-групп от 870 до 866 и 858 см<sup>-1</sup> соответственно. Выявлены низкочастотный сдвиг от 1163 до 1155 см<sup>-1</sup> и снижение относительной интенсивности от 0.73 до 0.69 ПП антисимметричных валентных колебаний связей Si–O–Si. Изменения в ИК-спектрах органоминеральных образцов – “красное” и “голубое” смещения характеристических ПП – обусловлены адсорбцией ПВС на активных центрах клиноптилолита и квантово-размерным эффектом соответственно.

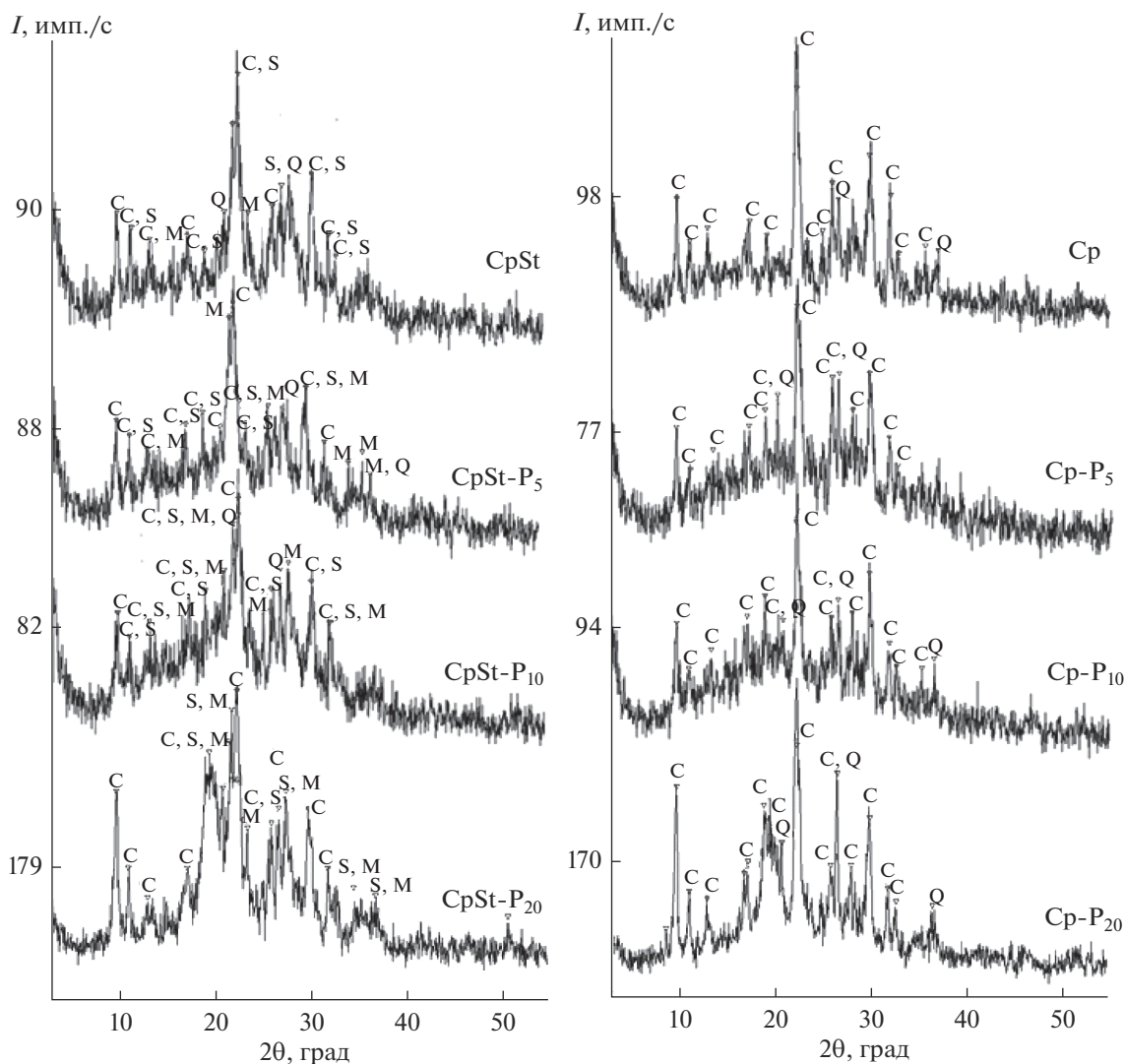
Первый эндотермический эффект ниже 200°C на ДСК-кривых (рис. 4) соответствует удалению физически поглощенной и слабосвязанной воды с поверхности зерен, из макро- и мезопор [21]. ДСК-кривые органоминеральных образцов (CpSt-P<sub>5</sub>, CpSt-P<sub>10</sub>, CpSt-P<sub>20</sub>, Cr-P<sub>5</sub>, Cr-P<sub>20</sub>, Cr-P<sub>20</sub>) также имеют эндотермические эффекты при температурах 235–239 и 332–393°C, отвечающих плавлению и деструкции макромолекул ПВС соответственно. С повышением содержания ПВС в образцах увеличивается количество эндоэффектов в области 300–400°C. Экзотермические эффекты при 479 и 495°C объясняются выгоранием полимера.

Потеря массы у всех органоминеральных образцов при 300°C, за исключением образца Cr-P<sub>5</sub>, меньше на величину около 3% по сравнению с немодифицированными клиноптилолитами (рис. 5). Увеличение их общей потери массы при 800°C



**Рис. 1.** РЭМ-изображения цеолитовых пород, механоактивированных без и совместно с модификатором ПВС: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; индексы 5, 10, 20 соответствуют массовому содержанию ПВС в образцах.



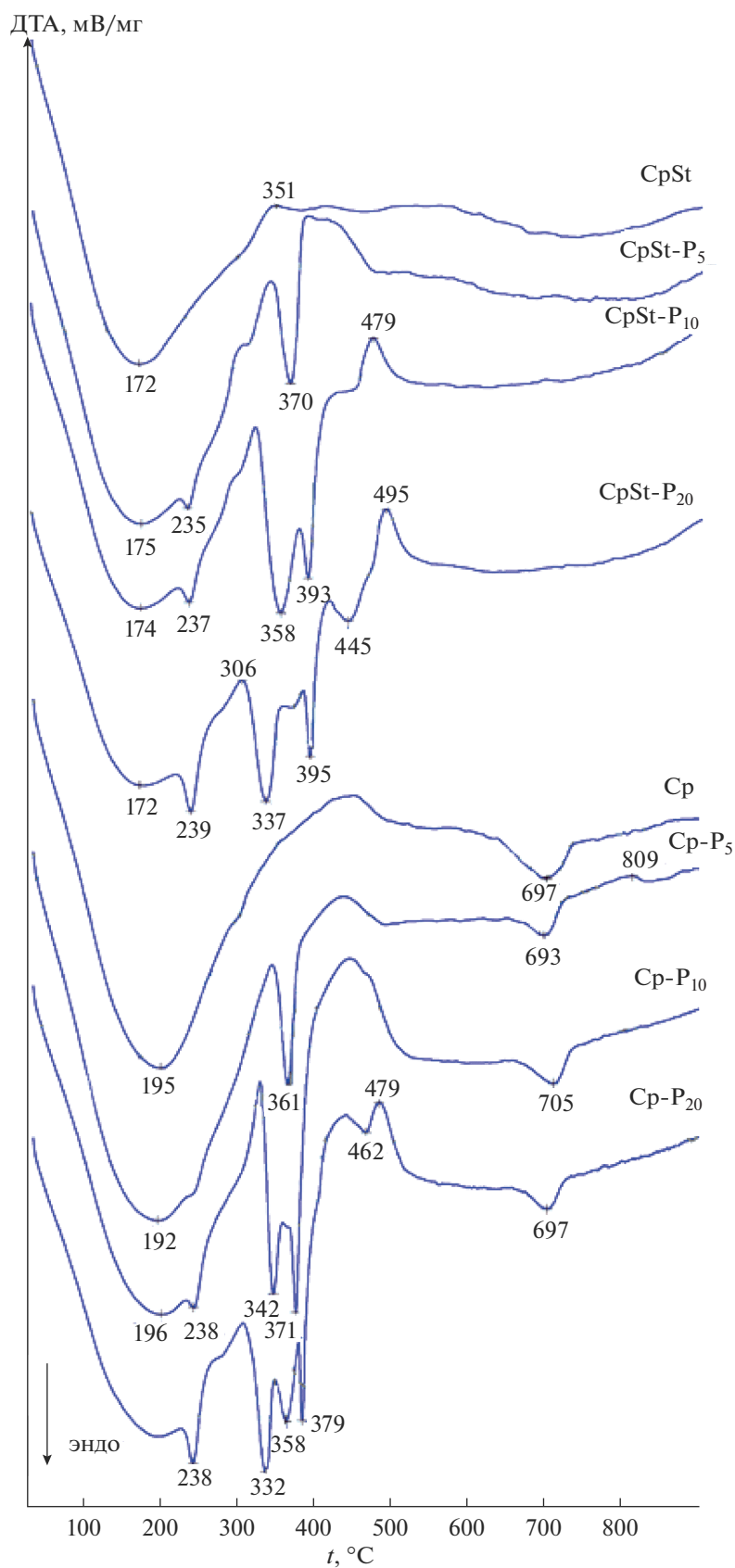


**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов цеолитовых пород, механоактивированных без и совместно с модификатором ПВС: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; индексы 5, 10, 20 соответствуют массовому содержанию в образцах ПВС; C – клиноптилолит, S – стильбит, M – микроклин, Q – кварц.

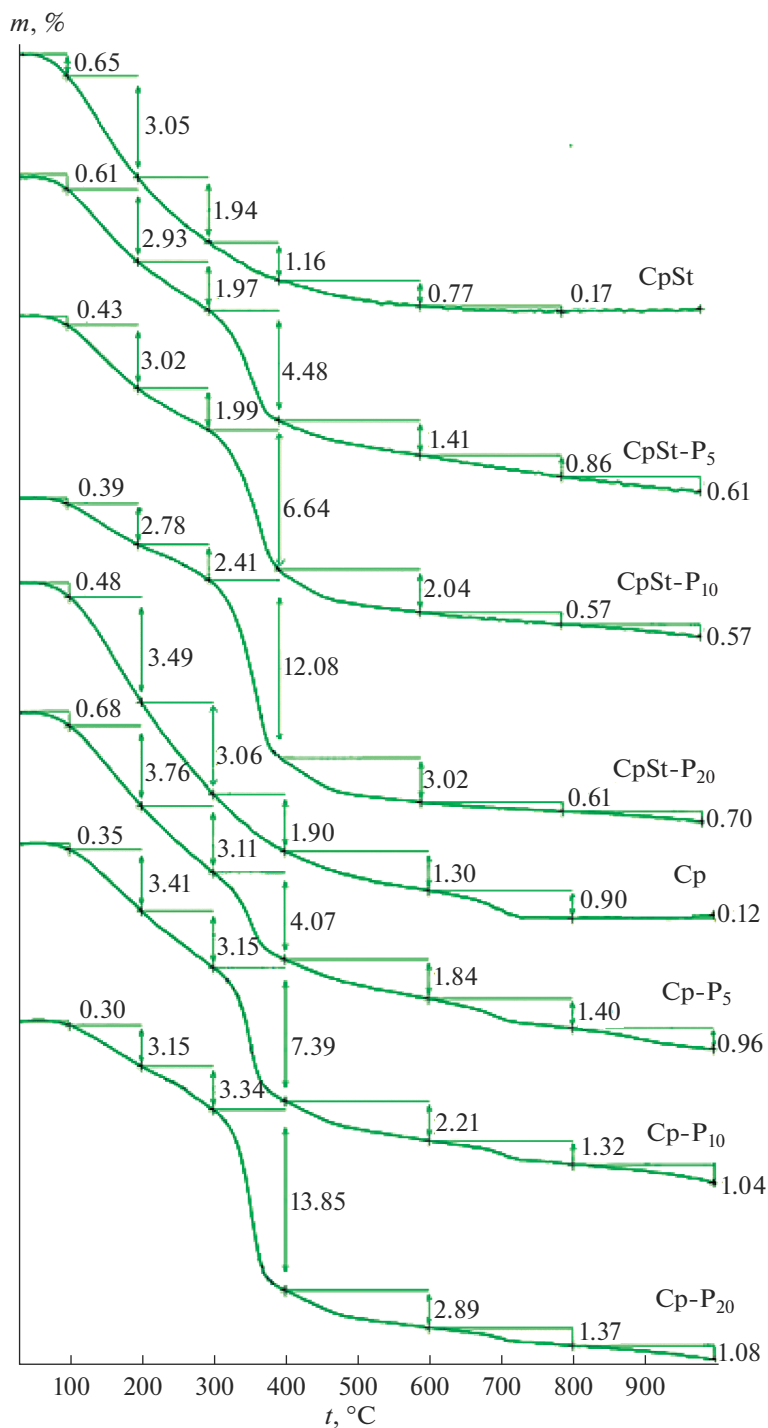
(табл. 2) обусловлено в т.ч. процессами дегидрирования и отщеплением метана от коксового остатка. В температурном интервале от 50 до 150°C реакция дегидратации клиноптилолитов с большей достоверностью ( $R^2 \geq \sim 0.96$ ) описывается кинетическими уравнениями второго порядка (табл. 2). Обнаружено, что у всех модифицированных ПВС образцов, кроме Cp-P<sub>10</sub> и Cp-P<sub>20</sub>, по сравнению с механоактивированными без полимера (CpSt, Cp) процесс дегидратации, как правило, характеризуется более низкими значениями кажущейся энергии активации. Такие величины энергии активации процесса дегидратации характерны как для хемосорбции (CpSt, CpSt-P<sub>10</sub>, CpSt-P<sub>20</sub>, Cp-P<sub>10</sub>, Cp-P<sub>20</sub>), так и для физической адсорбции (CpSt-P<sub>5</sub>, Cp, Cp-P<sub>5</sub>), что можно отобразить схематически (рис. 6).

Установлено, что  $\zeta$ -потенциал механоактивированных и модифицированных образцов клиноптилолита имеет отрицательное значение (рис. 7). Понижение значения дзета-потенциала модифицированного 5 мас. % ПВС клиноптилолита (Cp-P<sub>5</sub>) на 15% свидетельствует о росте агрегативной устойчивости суспензии и повышении электрофоретической подвижности частиц. Однако для образца CpSt-P<sub>5</sub> с наиболее сильной адсорбцией ПВС на клиноптилолите, напротив, регистрируется увеличение  $\zeta$ -потенциала на 31%. При увеличении содержания органического модификатора в образцах (CpSt-P<sub>10</sub>, CpSt-P<sub>20</sub>, Cp-P<sub>10</sub>, Cp-P<sub>20</sub>) наблюдается увеличение  $\zeta$ -потенциала. Это объясняется осаждением в суспензии агрегатов органо-минеральных частиц микронных размеров.





**Рис. 4.** ДСК-кривые образцов цеолитовых пород, механоактивированных без и совместно с модификатором ПВС: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; индексы 5, 10, 20 соответствуют массовому содержанию в образцах ПВС.



**Рис. 5.** Потери массы образцов цеолитовых пород, механоактивированных без и совместно с модификатором ПВС, при нагревании: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода; индексы 5, 10, 20 соответствуют массовому содержанию в образцах ПВС.

Величина удельной поверхности по БЭТ модифицированных ПВС клиноптилолитовых пород уменьшилась на 17–31% по сравнению с таковой для образцов CpSt и Cp (табл. 3). Количество

адсорбционных центров для молекул азота уменьшается вследствие адсорбции макромолекул полимера. При модификации обеих пород 10 и 20 мас. % ПВС удельный объем пор уменьшился, а при мо-



**Таблица 2.** Влияние содержания органического модификатора ПВС ( $\omega$ ) в цеолитовых (клиноптилолитовых) породах на температуру эндозффекта ( $t_{\text{эндо}}$ , °C), потерю массы ( $\Delta m$ ), кажущуюся энергию активации ( $E_a$ ) реакции дегидратации и значения достоверности аппроксимации ( $R^2$ ) по сравнению с механоактивированными породами без модификатора

Образец	Порода	$\omega$ , мас. %	$t_{\text{эндо}}$ , °C	$\Delta m$ , %		$R^2$	$E_a$ , кДж/моль	$R^2$	$E_a$ , кДж/моль
				300°C	800°C				
CpSt	Клиноптилолит-стильбитовая	0	172	5.6	7.7	0.9169	45.73	0.9389	49.47
CpSt-P <sub>5</sub>		5	175	5.5	12.3	0.9911	16.07	0.9862	18.05
CpSt-P <sub>10</sub>		10	174	5.4	14.7	0.9481	41.55	0.9567	43.09
CpSt-P <sub>20</sub>		20	172	5.6	21.3	0.9506	40.06	0.9562	41.02
Cp	Клиноптилолитовая	0	195	7.0	11.2	0.9709	34.67	0.9803	36.87
Cp-P <sub>5</sub>		5	192	7.6	14.9	0.9896	23.85	0.9948	25.80
Cp-P <sub>10</sub>		10	196	6.9	17.8	0.9697	40.73	0.9751	41.95
Cp-P <sub>20</sub>		20	191	6.8	24.9	0.7920	—	0.7945	—

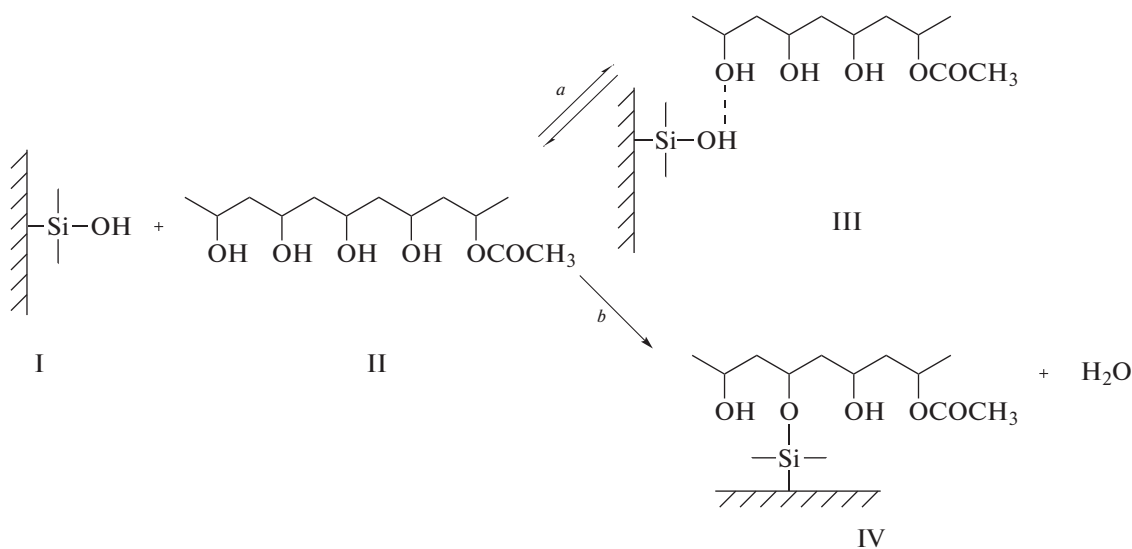
Примечание.  $\alpha$  – степень превращения вещества,  $f(\alpha)$  – формально-кинетическая функция; “—” – данные не приведены в связи с низкой степенью достоверности.

дификации 5 мас. % ПВС увеличился в 1.8 и 1.4 раза (органоминеральные сорбенты CpSt-P<sub>5</sub>, Cp-P<sub>5</sub> соответственно).

Распределение диаметров пор (рис. 8) имеет тенденцию к сосредоточению в диапазоне 4 (CpSt, CpSt-P<sub>10</sub>, CpSt-P<sub>20</sub>) и 2 нм (Cp, Cp-P<sub>10</sub>, Cp-P<sub>20</sub>). Изотермы адсорбции всех исследуемых образцов близки ко II типу, но наличие гистерезиса позволяет отнести их к IV типу, т.е. к мезопористым материалам (рис. 9). В то же время, сходже-

ние ветвей адсорбции и десорбции ниже величины относительного значения давления 0.4 в случае образцов CpSt, CpSt-P<sub>10</sub>, CpSt-P<sub>20</sub>, Cp-P<sub>10</sub> и Cp-P<sub>20</sub> явно свидетельствует о значительном количестве микропор. Гистерезис для всех образцов можно отнести к типу H3 согласно IUPAC, что указывает на поры щелевидной формы и плоскопараллельные частицы материала.

Увеличение содержания ПВС в составе сорбента от 5 до 20 мас. % также приводит к снижению насыпной и истинной плотностей на вели-



**Рис. 6.** Модель адсорбции ПВС на поверхности клиноптилолита: *a* – физическая адсорбция, *b* – хемосорбция, I – силанольная группа на твердой поверхности клиноптилолита, II – фрагмент макромолекулы ПВС; III – органоминеральный комплекс с межмолекулярной водородной связью, IV – органоминеральный комплекс с ковалентной связью.

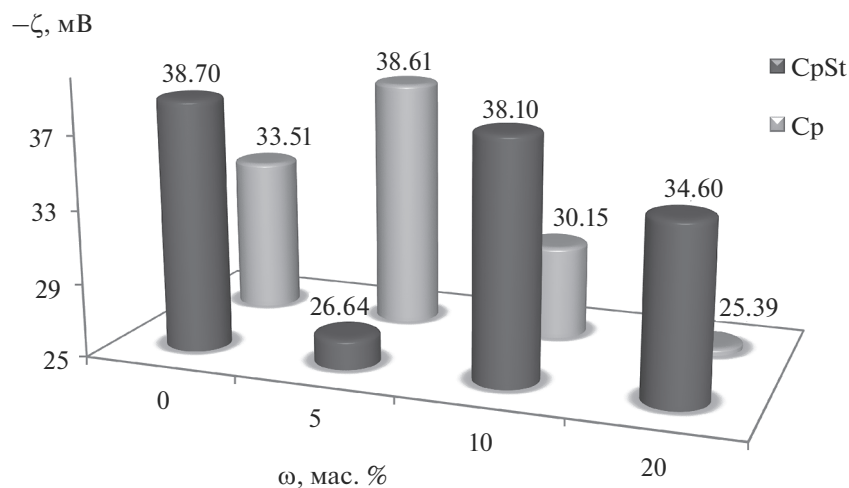


Рис. 7. Зависимость дзета-потенциала от содержания ПВС в образцах: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода.

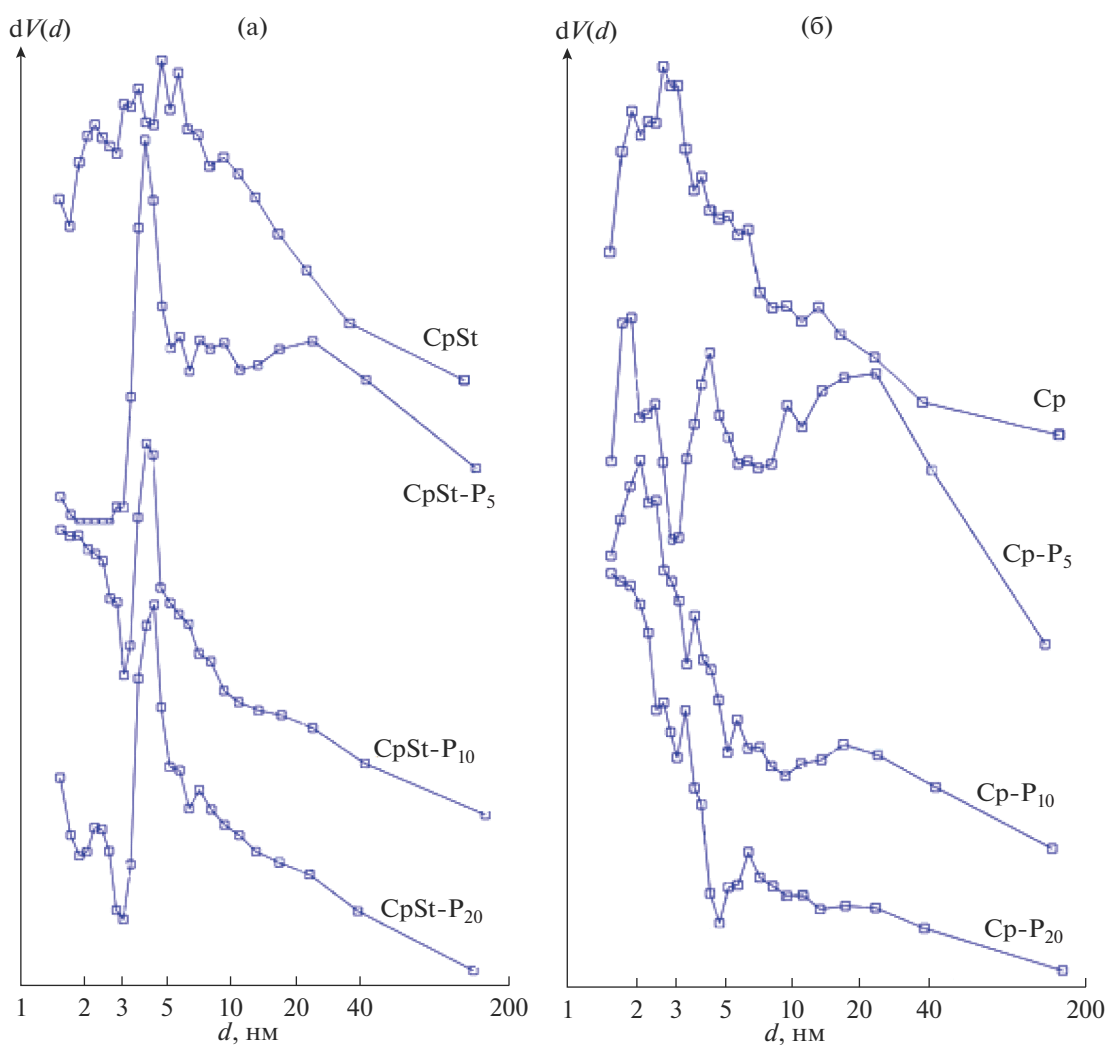
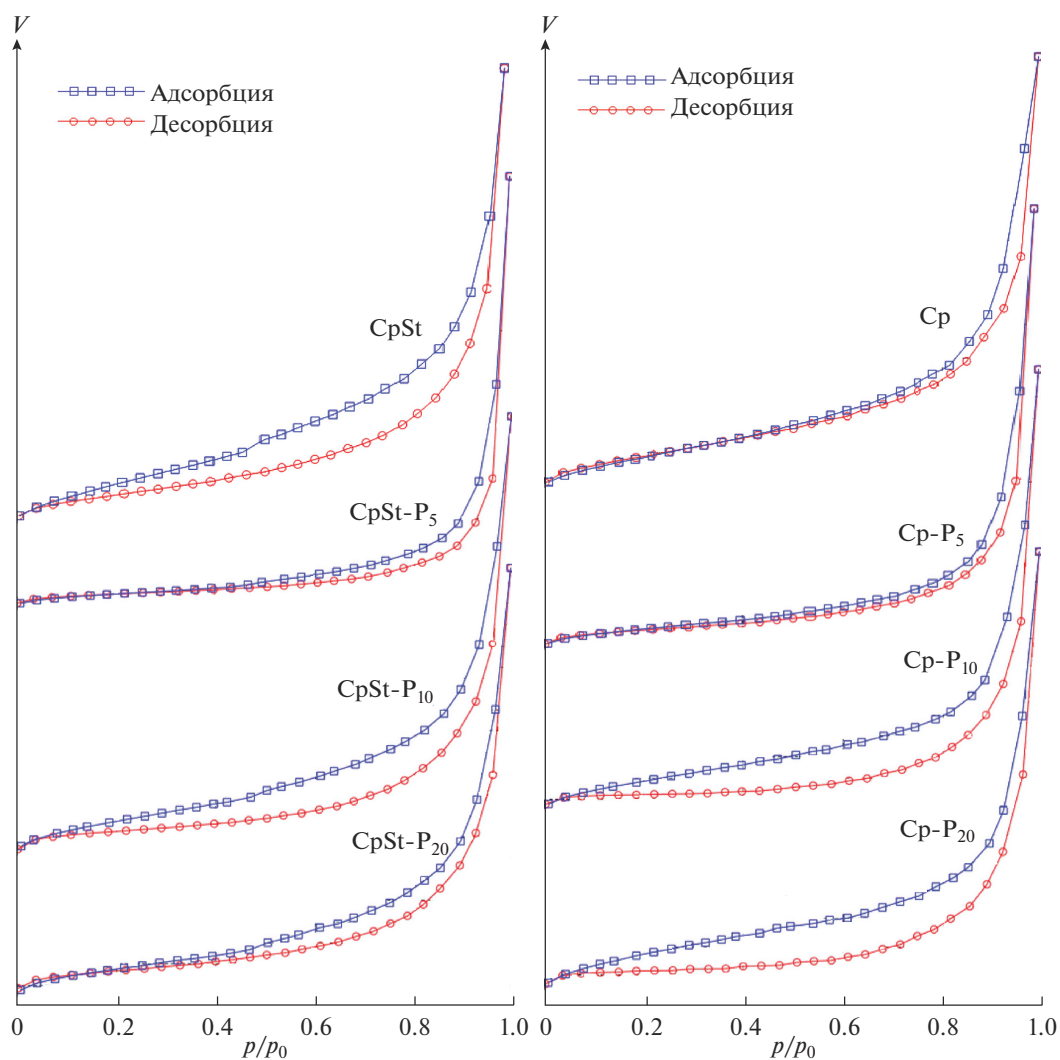


Рис. 8. Распределение пор по размерам в образцах цеолитовых пород, механоактивированных без и совместно с модификатором ПВС: CpSt – клиноптилолит-стильбитовая порода, Cp – клиноптилолитовая порода, индексы 5, 10, 20 соответствуют массовому содержанию в образцах ПВС.

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

Образец	Порода	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г				$V$ , см <sup>3</sup> /г	$d$ , нм	$V$ , см <sup>3</sup> /г	$d$ , нм
		БЭТ	Ленгмюр	БДХ (адс. ветвь)	БДХ (дес. ветвь)	адсорбция	десорбция	адсорбция	десорбция
СрSt	Клиноптилолит- стильбитовая	34.6	68.4	38.1	66.6	0.16	4.6	0.17	4.3
СрSt-P <sub>5</sub>		28.7	42.2	25.4	37.4	0.29	9.0	0.29	3.9
СрSt-P <sub>10</sub>		26.2	37.6	22.3	46.8	0.15	6.9	0.15	3.9
СрSt-P <sub>20</sub>		23.7	37.7	22.2	33.8	0.13	7.1	0.13	4.3
Ср	Клиноптилолито- вая	28.8	52.5	35.0	39.4	0.12	2.6	0.12	2.2
Ср-P <sub>5</sub>		23.4	38.4	21.1	28.5	0.17	10.6	0.17	1.9
Ср-P <sub>10</sub>		—	22.7	16.1	37.4	0.13	7.1	0.14	2.1
Ср-P <sub>20</sub>		—	21.4	14.0	33.4	0.10	7.0	0.10	1.5

Примечание. “—” — данные не приведены в связи с низкой степенью достоверности;  $V$  — удельный объем пор,  $d$  — диаметр пор.



**Рис. 9.** Изотермы адсорбции–десорбции азота для цеолитовых пород, механоактивированных без и совместно с модификатором ПВС: СрSt — клиноптилолит-стильбитовая порода, Ср — клиноптилолитовая порода; индексы 5, 10, 20 соответствуют массовому содержанию в образцах ПВС.

**Таблица 4.** Влияние содержания ПВС ( $\omega$ ) в цеолитовых (клиноптилолитовых) породах на физические и сорбционные свойства по сравнению с механоактивированными породами без органического модификатора

Образец	Порода	$\omega$ , мас. %	$d_b$ , г/см <sup>3</sup>	$d_t$ , г/см <sup>3</sup>	$W$ , %	SC, г/г	B, г/г
			физические свойства			сорбционные свойства	
СрSt	Клиноптилолит- стильбитовая	0	0.70 ± 0.01	2.20 ± 0.04	4.88 ± 0.03	1.30 ± 0.03	0.39 ± 0.02
СрSt-P <sub>5</sub>		5	0.55 ± 0.01	1.87 ± 0.03	6.05 ± 0.04	1.42 ± 0.04	0.59 ± 0.03
СрSt-P <sub>10</sub>		10	0.51 ± 0.07	1.85 ± 0.03	6.20 ± 0.09	1.41 ± 0.04	0.84 ± 0.06
СрSt-P <sub>20</sub>		20	0.39 ± 0.03	1.73 ± 0.03	6.06 ± 0.04	1.49 ± 0.02	1.46 ± 0.05
Ср	Клиноптилоли- товая	0	0.68 ± 0.01	2.04 ± 0.03	6.71 ± 0.05	1.31 ± 0.04	0.56 ± 0.03
Ср-P <sub>5</sub>		5	0.52 ± 0.01	1.90 ± 0.01	6.58 ± 0.09	1.37 ± 0.01	0.94 ± 0.06
Ср-P <sub>10</sub>		10	0.48 ± 0.02	1.79 ± 0.04	6.44 ± 0.04	1.45 ± 0.03	0.95 ± 0.03
Ср-P <sub>20</sub>		20	0.39 ± 0.02	1.78 ± 0.04	6.13 ± 0.09	1.55 ± 0.02	1.16 ± 0.08

Примечание:  $d_b$  – насыпная плотность,  $d_t$  – истинная плотность,  $W$  – гигроскопическая влажность, SC – нефтеемкость, B – водопоглощение.

чины 26–30 и 6.6–7.0% соответственно (табл. 4). При этом гигроскопическая влажность образцов на основе клиноптилолитовой породы (СрSt-P<sub>5</sub>, СрSt-P<sub>20</sub>) уменьшается на 7%, а для клиноптилолит-стильбитовой породы (Ср-P<sub>5</sub>, Ср-P<sub>20</sub>) практически не изменяется.

Нефтеемкость и водопоглощение исследуемых органоминеральных сорбентов повышаются симбатно с содержанием ПВС (табл. 4). Образцы СрSt, Ср, СрSt-P<sub>5</sub> обладают водопоглощением до 59%, а самым влагоемким оказался сорбент СрSt-P<sub>20</sub>. Сорбционная емкость образцов СрSt-P<sub>20</sub> и Ср-P<sub>20</sub> по отношению к нефти соизмерима с таковой для синтетических цеолитов [14] и повышается на 15 и 18% по сравнению с СрSt и Ср, а по отношению к воде – в 3.7 и 2.1 раза соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние трехминутной механохимической активации на воздухе в вибрационном истирателе, что соответствует подведенной дозе механической энергии 2.16 кДж/г, в присутствии 5–20 мас. % ПВС на структуру, физические и нефтесорбционные свойства природных цеолитов клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород. Увеличение содержания ПВС в образцах сопровождается формированием коллоидных полимерных и органоминеральных частиц пластинчатой и сферической форм, увеличением количества аморфной фазы, квантоворазмерным эффектом. Смещение полос поглощения валентных колебаний ОН-групп и Si–O–Si-связей, Si–ОН- или Si–O(H)–Al-групп свидетельствует об адсорбции полимера на силанольных группах клиноптилолита.

Обнаружено снижение истинной плотности и площади удельной поверхности органоминеральных сорбентов при модификации ПВС на величину до 21 и 30% соответственно. Удельный объем пор уменьшается на величину до 17–19% при содержании 10 и 20% ПВС.

Для удаления нефти с твердых поверхностей можно рекомендовать клиноптилолитовые породы, модифицированные 20 мас. % ПВС, у которых высокое водопоглощение, но величина нефтеемкости улучшена на 15–18% по сравнению с чисто минеральными немодифицированными клиноптилолитовыми породами.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

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

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalbuadi D.N., Goenadi D.H., Santi L.P., Nurtjahja L.R., Miner J. The Potential Use of Natural Clinoptilolite Zeolite for Crude Oil Spill Removal from Sea Water // Mater. Charact. Eng. 2019. V. 7. P. 446–453. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2019.76031>
2. Demirkiran A.R., Fullen M.A., Williams C.D. Comparative Analysis of the Physicochemical and Oil Adsorption Characteristics of Clinoptilolites from Turkey and the USA // Oxid. Commun. 2016. V. 39. № 1-II. P. 787–807.
3. 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>

4. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита; пер. с англ. Клячко А.Л. и др. М.: Мир, 1976. 784 с.
5. Motsa M.M., Mamba B.B., Thwala J.M., Msagati T.A.M. Preparation, Characterization, and Application of Polypropylene–Clinoptilolite Composites for the Selective Adsorption of Lead from Aqueous Media // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 359. № 1. P. 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.067>
6. Nikashina V.A., Gembitskii P.A., Kats E.M., Boksha L.F., Galuzinskaya A.K. Organomineral Sorbents Based on Clinoptilolite-Containing Tuffs // *Russ. Chem. Bull.* 1994. V. 43. P. 1462–1465. <https://doi.org/10.1007/BF00697126>
7. Шапкин Н.П., Ермак И.М., Разов В.И., Давыдова В.Н., Хальченко И.Г., Шкуратов А.Л. Получение органомодифицированных алюмосиликатов для очистки биологических растворов // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59. № 6. С. 766–771. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14060191>
8. Zhao Y., Zhao X., Deng J., He C. Utilization of Chitosan–Clinoptilolite Composite for the Removal of Radiocobalt from Aqueous Solution: Kinetics and Thermodynamics // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 308. P. 701–709. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4475-9>
9. Кац Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.В. Кинетика сорбции тяжелых металлов из поверхностной воды на природном и модифицированном полиэтилен-ниминном клиноптилолите Холинского месторождения // *Сорб. и хром. процессы.* 2016. Т. 16. № 1. С. 36–43.
10. Olad A., Ahmadi S., Rashidzadeh A. Removal of Nickel (II) from Aqueous Solutions with Polypyrrole Modified Clinoptilolite: Kinetic and Isotherm Studies // *Desalination Water Treat.* 2013. V. 51. P. 7172–7180. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.771285>
11. Olad A., Khatamian M., Naseri B. Removal of Toxic Hexavalent Chromium by Polyaniline Modified Clinoptilolite Nanoparticles // *J. Iran. Chem. Soc.* 2011. V. 8. P. S141–S151. <https://doi.org/10.1007/BF03254291>
12. Vala R.M.K., Tichagwa L., Pasch H., Dikio E.D. Solid State NMR Characterization and Adsorption Properties of Lignocellulose–Clinoptilolite Composites Prepared with Siloxanes Coupling Agents // *S. Afr. J. Chem.* 2015. V. 68. P. 143–152. <https://doi.org/10.17159/379-4350/2015/B68A21>
13. Xu Zh., Jiang X., Zhou H., Li J. Preparation of Magnetic Hydrophobic Polyvinyl Alcohol (PVA)–Cellulose Nanofiber (CNF) Aerogels as Effective Oil Absorbents // *Cellulose.* 2018. V. 25. P. 1217–1227. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1619-9>
14. Bandura L., Franus M., Panek R., Wozzuk A., Franus W. Characterization of Zeolites and Their Use as Adsorbents of Petroleum Substances // *Przem. Chem.* 2015. V. 94. № 3. P. 323–327. <https://doi.org/10.15199/62.2015.3.11>
15. 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>
16. Amir Ch., Hossein K., Mohammad K. Experimental Design Optimized Ball Milling of Natural Clinoptilolite Zeolite for Production of Nano Powders // *Powder Technol.* 2010. V. 203. № 2. P. 389–396. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.05.034>
17. Nikashina V.A., Streletsky A.N., Kolbanev I.V., Meshkova I.N., Grinev V.G., Serova I.B., Yusupov T.S., Shumskaya L.G. Properties of Mechanically Activated Natural Clinoptilolite and Chabazite // *Clay Miner.* 2011. V. 46. P. 329–337. <https://doi.org/10.1180/claymin.2011.046.2.329>
18. Юсупов Т.С., Уракаев Ф.Х., Исупов В.П. Прогноз структурно-химических изменений минералов при механических воздействиях в процессах измельчения // *ФТПРПИ.* 2015. № 5. С. 161–168.
19. Cruciani G. Zeolites upon Heating: Factors Governing Their Thermal Stability and Structural Changes // *J. Phys. Chem. Solids.* 2006. V. 67. № 9–10. P. 1973–1994. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.05.057>
20. Ратько А.И., Иванец А.И., Кулак А.И., Морозов Е.А., Сахар И.О. Термическое разложение природного доломита // *Неорган. материалы.* 2011. Т. 47. № 12. С. 1502–1507.
21. Sternik D., Majdan M., Deryło-Marczewska A., Żukociński G., Gładysz-Płaska A., Gun’ko V.M., Mikhalovsky S.V. Influence of Basic Red 1 dye Adsorption on Thermal Stability of Na–Clinoptilolite and Na–Bentonite // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. V. 103. № 2. P. 607–615. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1014-3>