

## СИНТЕЗ СОРБЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО ВЕРМИКУЛИТА

А.А. Мельников, Н.Е. Гордина, К.А. Тюканова, Г.И. Гусев, А.А. Гушчин, Р.Н. Румянцев

Антон Андреевич Мельников, Наталья Евгеньевна Гордина\*, Руслан Николаевич Румянцев  
Кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметьевский проспект, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: melnikoffwork@yandex.ru, gordinane@mail.ru\*, rnr86@yandex.ru

Ксения Андреевна Тюканова, Григорий Игоревич Гусев, Андрей Андреевич Гушчин  
Кафедра промышленной экологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметьевский проспект, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: grisha.gusev.05@mail.ru, ecolog@isuct.ru, tyka-ksenia@mail.ru

*В работе исследуется влияние механохимической активации (МХА) на синтез сорбентов на основе вермикулита для удаления нефтепродуктов из модельного раствора. Актуальность данного исследования базируется на том, что поиск новых высокоэффективных сорбционных систем на основе широко распространенных природных материалов, в частности вермикулита, посредством использования МХА способствует повышению экологической и экономической составляющих производства. Для исследования структуры и свойств синтезированных образцов использовались следующие методы: рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, дифференциальный термический анализ, метод определения удельной поверхности с использованием уравнения БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера). Для характеристики степени влияния МХА на структуру образцов по данным рентгеноструктурного анализа рассчитывали размер области когерентного рассеивания и величину микродеформаций, также анализировали изменение базальных расстояний и гидратационного состояния вермикулита. Обнаружено, что увеличение степени МХА вермикулита позволяет изменить гидратационные состояния вермикулита, и его слоистой пакет переходил в однослойное или двухслойное состояние. Установлено, что при термической обработке модифицированного вермикулита (30 мин МХА) при 400 °С происходит частичная перекристаллизация образца и образованием фаз энстатита и флогопита, что негативно отражается на свойствах сорбентов. Однако, умеренный подвод энергии (5 и 10 мин МХА) положительно сказывается на сорбционной способности образцов. Оптимальное время МХА вермикулита составляет 10 мин, с учетом дальнейшего прокаливания при 400 °С получаем сорбент, характеризующийся максимальной степенью извлечения нефтепродуктов из раствора (95,5%) и значением площади удельной поверхности (52,2 м<sup>2</sup>/г). Показано, что сорбция нефтепродуктов протекает по конкурентному механизму.*

**Ключевые слова:** адсорбент, вермикулит, механохимическая активация, нефтепродукты

## SYNTHESIS OF SORPTION SYSTEMS BASED ON MECHANOCHEMICALLY ACTIVATED VERMICULITE

A.A. Melnikov, N.E. Gordina, K.A. Tyukanova, G.I. Gusev, A.A. Gushchin, R.N. Romyantsev

Anton A. Melnikov, Natalia E. Gordina\*, Ruslan N. Romyantsev  
Department of Industrial Ecology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: melnikoffwork@yandex.ru, gordinane@mail.ru\*, rnr86@yandex.ru

Ksenia A. Tyukanova, Grigory I. Gusev, Andrey A. Gushchin  
Department of Industrial Ecology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: grisha.gusev.05@mail.ru, ecolog@isuct.ru, tyka-ksenia@mail.ru

*The paper investigates the effect of mechanochemical activation (MCA) on the synthesis of sorbents based on vermiculite to remove oil products from the model solution. The relevance of this study is based on the fact that the search for new highly efficient sorption systems based on widespread natural materials, in particular vermiculite, through the use of MCA contributes to an increase in the ecological and economic components of production. To study the structure and properties of the synthesized samples, the following methods were used: X-ray phase analysis, IR spectroscopy, scanning electron microscopy, differential thermal analysis, the method for determining the specific surface area using the BET equation (Brunauer-Emmett-Teller). To characterize the degree of influence of MCA on the structure of the samples, the size of the coherent scattering region and the magnitude of microstrains were calculated according to the data of X-ray diffraction analysis, and the change in the basal distances and hydration state of vermiculite was also analyzed. It was found that an increase in the degree of MCA of vermiculite makes it possible to change the hydration states of the vermiculite and its mica package passed into a single-layer or two-layer state. It was found that heat treatment of the modified vermiculite (30 min MCA) at 400 °C leads to partial recrystallization of the sample and the formation of enstatite and phlogopite phases, which negatively affects the properties of sorbents. However, a moderate energy supply (5 and 10 min of MCA) has a positive effect on the sorption capacity of the samples. The optimal time for MCA of vermiculite is 10 minutes, taking into account further calcination at 400 °C, we obtain a sorbent characterized by the maximum degree of extraction of oil products from the solution (95.5%) and the value of the specific surface area (52.2 m<sup>2</sup>/g). It is shown that the sorption of petroleum products proceeds by a competitive mechanism.*

**Key words:** adsorbent, vermiculite, mechanochemical activation, oil products

**Для цитирования:**

Мельников А.А., Гордина Н.Е., Тюканова К.А., Гусев Г.И., Гушин А.А., Румянцев Р.Н. Синтез сорбционных систем на основе механохимически активированного вермикулита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 63–71

**For citation:**

Melnikov A.A., Gordina N.E., Tyukanova K.A., Gusev G.I., Gushchin A.A., Rumyantsev R.N. Synthesis of sorption systems based on mechanochemically activated vermiculite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 8. P. 63–71

## ВВЕДЕНИЕ

Существующие адсорбционные и каталитические системы очистки, зачастую, являются дорогостоящими и не всегда экономически целесообразными для промышленного использования. Именно по этим причинам множество исследований посвящено поиску и изучению поведения органических или неорганических материалов природного происхождения, обладающих потенциалом адсорбционной/каталитической способности, при этом достаточно распространенных и недорогих [1–4]. К выше описанной группе минералов как нельзя лучше подходит слоистый гидросиликат – вермикулит, особенности структуры которого обуславливают специфичность его свойств, что в свою очередь и определяет широкий спектр их применения в различных технологических процессах. Качественные характеристики вермикулита находятся в прямой зависимости от изменения площади

поверхности данного минерала и его структуры, а, следовательно, определяются напрямую и способом модификации [5]. С помощью воздействия на материал добиваются разделения слоев основной структуры, как на отдельные слои, так и на набор из нескольких слоев, свободно ориентированных и независимых в матрице растворителя [6]. Перспективным и экологичным способом модифицирования, исключающим образование стоков, является механохимическая активация (МХА) [7–9]. Подведенный к исходному материалу механический импульс обеспечивает плотный контакт между частицами твердой фазы, приводя к взаимодействию между кристаллами, накоплению энергии, дефектов в кристаллической решетке материала и т.д. [10, 11]. В связи с этим, исследования в области разработки новых высокоэффективных каталитических и сорбционных систем на основе вермикулита для удаления нефтепродуктов из окружающей среды являются актуальными.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза адсорбционных систем использован природный вермикулит Ковдорского вермикулитового месторождения со средним размером зерен до 0,6 мм. Химический состав вермикулита представлен следующими компонентами:  $\text{SiO}_2$  (37,2%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6,2%),  $\text{CaO}$  (15,3%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (19%),  $\text{MgO}$  (13,1%).

Механохимическую активацию (МХА) проводили на вибрационной ролико-кольцевой мельнице VM-4 (Česká Republika). Диаметр мелющей камеры составлял 98 мм, а общий объем камеры – 0,302 л. Частота колебаний составляла  $930 \text{ мин}^{-1}$ , а амплитуда – 10 мм. Твердый раствор загружали в мельницу в количестве 50 г, а время МХА составляло 5-30 мин.

ИК спектры получены на спектрометре Avtar 360 FT-IR ESP в диапазоне  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили методом смешения с KBr с соотношением пробы к KBr 1:100.

Изотермы адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$  измеряли при 77 К на анализаторе Sorbi-MS. Перед измерениями адсорбции образцы подвергались процедуре дегазации при температуре 573 К. Удельную поверхность рассчитывали по данным адсорбции азота в диапазоне относительного давления от 0,05 до 0,2 с использованием уравнения БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера). Общий объем пор оценивался по количеству азота, адсорбированного при относительном давлении 0,99.

Данные синхронного термического анализа (СТА), а именно термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), были получены с использованием прибора Netzsch STA 449 F3, скорость нагрева составляла  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , среда атмосферы – аргон.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на микроскопе JSM-6460 LV.

Рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. На дифрактометре установлена медная трубка  $\text{Cu}$  ( $\lambda = 0,15406 \text{ нм}$ , Ni-фильтр) использовались настройки питания 40 кВ и 20 мА. Скорость сканирования составляла  $1 \text{ мин}^{-1}$ , а шаг сканирования  $0,01^\circ$ . Кристаллические фазы в рентгенограммах были идентифицированы путем сравнения расчетных межплоскостных расстояний ( $d = \lambda/2\sin\theta$ , где  $\lambda$  – длина волны, а  $\theta$  – угол дифракции) с данными, взятыми из базы данных ASTM.

Параметры решетки вермикулита рассчитывались следующим образом:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

где  $h, k, l$  – индексы Миллера.

Уширение профиля рентгеновской дифракции позволяет определить как размер области когерентного рассеивания (ОКР), так и величину среднеквадратичных микродеформаций (МД). Для этого использовалось модифицированное уравнение Шеррера (уравнение Шеррера–Селякова), которое можно записать в следующем виде:

$$\beta_{\text{ph}} = \frac{\lambda}{D_{\text{окр}} \cos \theta} + 4\epsilon \tan \theta, \quad (2)$$

или в линейной форме:

$$\beta_{\text{ph}} \cos \theta = \frac{\lambda}{D_{\text{окр}}} + 4\epsilon \sin \theta \quad (3)$$

где  $\beta_{\text{ph}}$  – физическая составляющая уширения,  $D_{\text{окр}}$  – область когерентного рассеивания,  $\epsilon$  – среднеквадратичное значение микродеформаций,  $\theta$  – положение центроида профиля образца. Значение  $\beta_{\text{ph}}$  может быть извлечено из общего профиля уширения с использованием Гауссовского распределения как  $\beta_s^2 = \beta_{\text{ph}}^2 + \beta_{\text{st}}^2$ , где  $\beta_s$  – интегральная полуширина профиля образца, а  $\beta_{\text{st}}$  – интегральная полуширина стандартного образца. Предполагается, что для стандартного образца измеренное уширение равняется только инструментальному уширению и связано как с характеристиками прибора, так и с условиями воздействия.

В качестве модельного загрязнителя использовалось моторное масло Российской торговой марки М8, используемое в инфракрасной спектроскопии в качестве типового масла для калибровочных смесей. Это обусловлено малым количеством присадок и практически полным отсутствием эфирных групп. Масло М8 – это минеральное всесезонное масло для бензиновых и дизельных двигателей средней мощности. Это масло получают из дистиллятного компонента тонкофракционного состава или из смеси дистиллятного и остаточного компонентов нефтяных масел с добавлением эффективного состава присадок. Согласно классификации SAE по вязкости, М8 соответствует классу 20. Согласно классификации API, М8 соответствует типу SD/CB. Общий весовой состав составляет (83-87)% углерода и (12-14)% водорода. Кроме того, масло содержит примеси кислорода, азота, влаги и негорючих минеральных веществ [12]. В данной марке масла присутствуют  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ , и  $\text{CH}_3$  группы линейных углеводородов. Таким образом, образец состоит в основном из набора линейных углеводородов. Для определения приблизительной молекулярной массы нефти и нефтепродуктов могут быть использованы эмпирические соотношения. Одно из них – формула Крейга для нефтяных фракций.

$$M = 44,29 \cdot \rho^{298} / (1,03 - \rho^{298}), \quad (4)$$

где  $\rho^{298}$  – плотность масла ( $905 \text{ кг/м}^3$ ) при 298 К,  $M$  – молярная масса ( $\text{г/моль}$ ).

Расчет по этому соотношению дает приближенную формулу масла  $M8 \text{ C}_{22}\text{H}_{38}$  и  $M = 302$ . Приведенные значения были использованы для дальнейших расчетов. Концентрацию нефтепродуктов определяли флуорометрическим методом. Для анализа использовался спектрофлуорометр «Флюорат-02» (Россия). Подробное описание способа приготовления растворов представлено в статье [12].

Величина сорбционной емкости  $A_i$  компонента  $i$ , выраженная, например, в ммоль/г адсорбента, равна [13]:

$$A_i = \frac{V_0 \cdot (C_{0,i} - C_i)}{m}, \quad (5)$$

где  $V_0$  – объем раствора, л,  $m$  – масса адсорбента, г,  $C_{0,i}$  и  $C_i$  – его начальная и конечная равновесная концентрации, ммоль/л.

Условия проведения эксперимента по определению адсорбционной емкости: начальная концентрация нефтепродуктов ( $C_0$  –  $10\text{-}2358 \text{ мг/л}$ ), объем раствора НП ( $V_0$ ) –  $50 \text{ мл}$ , масса сорбента ( $m$ ) –  $1 \text{ г}$ . Температура адсорбции составляла  $298 \text{ К}$  во всех опытах.

Степень извлечения ( $\alpha$ , %) нефтепродуктов из раствора оценивали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100, \quad (6)$$

Для получения сорбционных характеристик процесса изотермы адсорбции нефтепродуктов обрабатывали в линейных координатах моделей Фрейндлиха [14]:

$$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C, \quad (7)$$

где:  $C$  – равновесная концентрация нефтепродуктов, ммоль/л,  $A$  – равновесная сорбционная емкость, ммоль/г,  $1/n$  – характеристическая константа, определяющая благоприятное течение адсорбции,  $K_F$  – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность адсорбции, л/ммоль,  $K_F$  – константа Фрейндлиха,  $(\text{мг/г})/(\text{л/мг})^{1/n}$ .

Величину водопоглощения рассчитывали по формуле:

$$V = T_p - \frac{T_s}{T_p}, \quad (8)$$

где:  $T_p$  – масса сорбента с адсорбированной водой, г;  $T_s$  – масса сорбционного материала, г.

Влажность сорбента рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100, \quad (9)$$

где:  $m_1$  – масса образца до сушки, г;  $m_2$  – масса образца после сушки, г.

Насыпную плотность сорбента рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V}, \quad (10)$$

где:  $m_1$  – масса мерного сосуда, г;  $m_2$  – масса мерного сосуда с материалом, г;  $V$  – емкость сосуда, мл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА следует (рис. 1), что с увеличением количества подведенной энергии в процессе измельчения и термической обработки (ТО) происходил ряд изменений на рентгенограммах образцов. Также отмечался факт уменьшения межплоскостного расстояния при увеличении времени МХА. Учитывая, что межплоскостным расстоянием в вермикулите косвенно характеризуется количество межпакетной воды, которую способен впитать в себя минерал, то можно говорить о том, что в ходе МХА наблюдалось разрушение гидратных слоев вермикулита, слюдяной пакет переходил в однослойное или двухслойное состояние.

С увеличением времени МХА, расчетные значения области когерентного рассеивания ( $D_{окр}$ ) уменьшаются, если у исходного вермикулита  $D_{окр}$  составляет  $260 \text{ нм}$ , то у активированных прокаленных образцов от  $203$  до  $132 \text{ нм}$ . Данный факт объясняется вытеснением и перестройкой вакансий для ОН-групп в минерале.

Снижение интенсивности рефлексов подтверждает и факт уменьшения размеров кристаллитов до  $98\%$  в активированных образцах, рост дефектности и структурной неупорядоченности кристаллической решетки увеличивается до двух раз (рис. 2). При этом измельчение в основном проходит по оси  $z$ , что приводит к уширению линии и уменьшению межслоевого пространства. Данный факт свидетельствует о разрушении структуры вермикулита по слоям спайности. В результате ТО при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  в активированных образцах наблюдается частичная перекристаллизация вермикулита с образованием новых кристаллических фаз флогопита  $\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  и энстатита  $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$  [15]. Все вышеописанные минералы по типу формы элементарной ячейки кристаллов относятся к моноклинной сингонии.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что новых функциональных групп в образцах вермикулита в процессе МХА не образовалось, что связано с наличием одних и тех же функциональных групп в структуре исследуемых минералов (рис. 1).

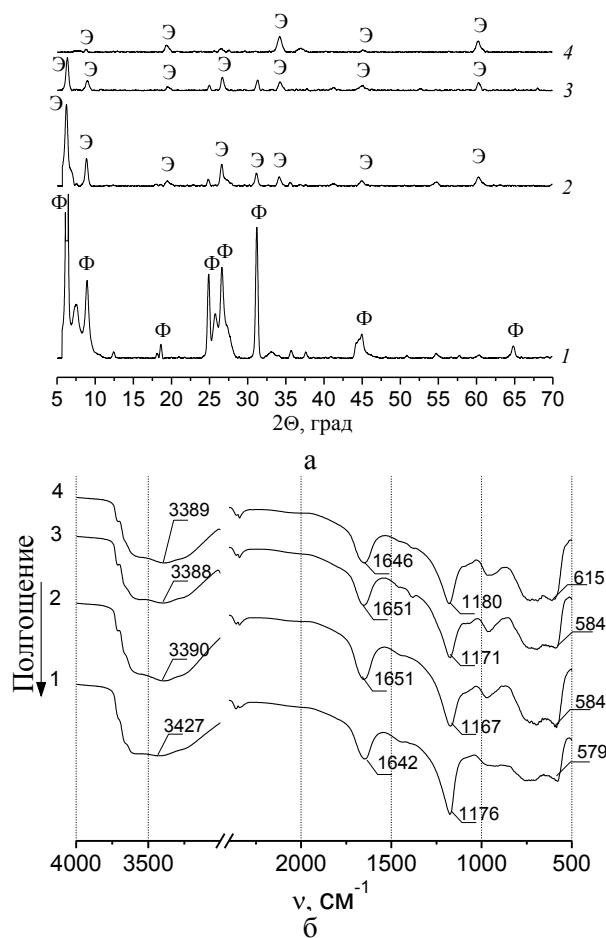


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и ИК спектры (б) модифицированного вермикулита после ТО при 400 °С. Время активации: 1—исходный вермикулит, 2–5 мин (двухслойная гидратная фаза верми-кулита), 3–10 мин (двухслойная гидратная фаза вермикулита), 4–30 мин (однослойная гидратная фаза вермикулита). Кристаллические фазы, Ф—флогипит, Э—энстатит  
Fig. 1. X-ray diffraction patterns (a) and IR-spectra (b) of modified vermiculite after HT at 400 °C. Activation time: 1—initial vermiculite, 2–5 min (two-layer hydrated phase of vermiculite), 3–10 min (two-layer hydrated phase of vermiculite), 4–30 min (single-layer hydrated phase of vermiculite). Crystalline phases: F-phlogopite, E-enstatite

Для данной группы слоистых гидросиликатов характерен следующий набор полос, отвечающий колебаниям: 710  $\text{cm}^{-1}$  – ОН-групп; 1163  $\text{cm}^{-1}$  – Si–O-связей; 1645  $\text{cm}^{-1}$  – Si–H-связей [16].

На ИК спектре вермикулита максимумы поглощения, которые наблюдались в области высоких частот (500–4000  $\text{cm}^{-1}$ ) обуславливались наличием валентных колебаний, связанных ОН-групп в молекулах воды и Si–ОН. Полосы поглощения при 584, 615 и 579  $\text{cm}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям ОН-групп. Подобные ОН-группы связываются с  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Al}^{3+}$  катионами и ориентированы к пакетам слюды, отчасти это обуславливается наличием Н-связей, образованных

молекулами воды. Полосы поглощения при 1180, 1171, 1167, 1176  $\text{cm}^{-1}$  обусловлены валентными колебаниями Si–O-связей.

Изменения ИК спектров в случае ТО при 400 °С (рис. 1б) наблюдается лишь в смещении ряда полос поглощения ОН-групп в более низкочастотную область и уменьшении площади интегральной интенсивности пиков, что напрямую было связано с дегидроксилированием образцов. При ТО в 400 °С замечен факт снижения интенсивности рефлексов, отвечающих за неорганические группы соединений, а именно ОН-групп с  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Al}^{3+}$  катионами с областью поглощения от 500 до 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Отмечалось во всех образцах наличие характеристических полос, колебания которых отвечали за наличие  $\text{Fe}^{2+}$ – $\text{Fe}^{3+}$  –534  $\text{cm}^{-1}$ .

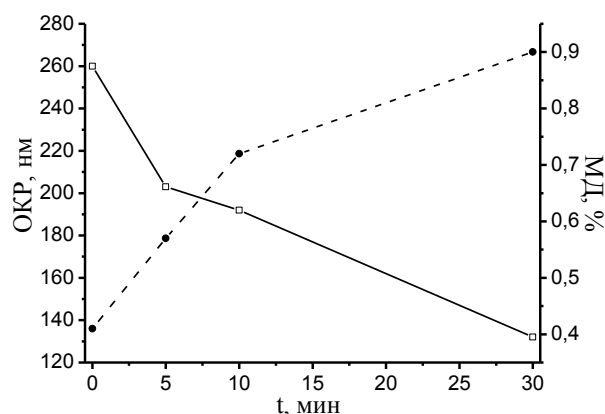


Рис. 2. Зависимость области когерентного рассеивания (ОКР) и величины микродеформаций (МД) от времени активации  
Fig. 2. Dependence of the area of coherent scattering (CSR) and the magnitude of microstrains (MD) on the activation time

На снимках СЭМ зафиксировано, что при прокаливании образцов существенных изменений на микрофотографиях не происходило (рис. 3). Отсутствие изменений было связано с преждевременным выделением межслоевой воды уже в процессе МХА, что не позволяло вермикулиту при температурном воздействии перейти во вспученное состояние и увеличиться в объеме [17, 18]. В процессе подведения механической энергии наблюдалось диспергирование и агрегирование образцов. В образце исходного вермикулита преобладали частицы размером от 1 до 2 мкм, также содержалась более крупная фаза (10–20 мкм). В ходе МХА 5 мин – средний размер частиц достигал от 1 до 3 мкм. Дальнейшее увеличение времени активации сопровождалось процессом агрегирования. При 10 мин МХА кристаллы были агломерированы в сростки с незакономерным расположением частиц, образуя агрегаты от 1 до 5 мкм. При 30 мин активации форма агрегатов – хлопья от 1 до 2 мкм.

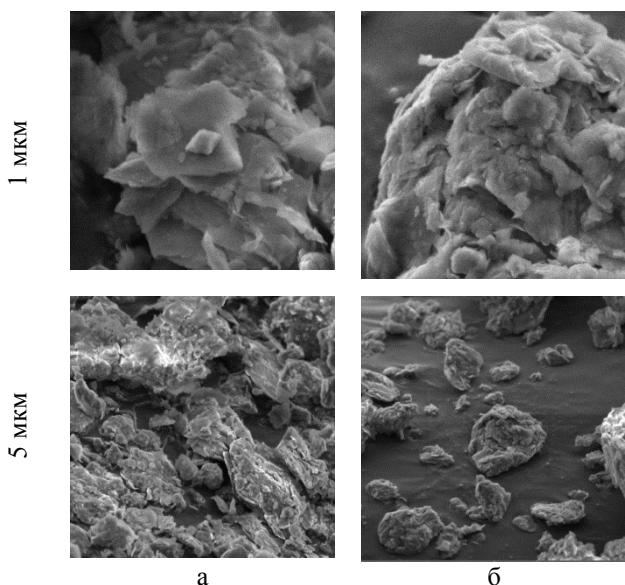


Рис. 3. СЭМ изображения вермикулита. Способ обработки: а–исходный вермикулит, б–10 мин МХА+400 °С  
 Fig. 3. SEM images of vermiculite. Method of processing: a–initial vermiculite, б –10 min MCA + 400 °С

Доказательной базой по вопросу расслоения слюдяного пакета вермикулита в процессе МХА служат термогравиметрические измерения. Они подтверждают образование различных состояний вермикулита, фиксируя различное термическое поведение всех испытуемых образцов (рис. 4). Во всех образцах присутствует свободная влага, вследствие диффузии испаряющихся молекул воды от поверхности образца, обнаруживаются два перехода, которые можно поделить на три дискретных состояния. Первый переход вызван дегидратацией образца и происходит в виде двух дискретных состояний с непрерывной потерей массы от 50 до 350 °С, а второй переход – относится к стадии дегидроксилирования и завершился при 900 °С.

По данным ДТА, потеря массы образцов после МХА по сравнению с исходным вермикулитом соответствует потерям воды, а в результате обезвоживания и происходит перестройка слюдяного пакета вермикулита. Отсутствие расширяемости модифицированного вермикулита являлось следствием изменения кристаллической решетки. Наблюдалась корреляция изменения массы исходного вермикулита от времени МХА (рис. 4), если при МХА 10 мин  $\Delta m$  составляла всего 4,75% (двухслойная гидратное состояние), то для исходного вермикулита – 3,04% (однослойное гидратное состояние).

Если исходному вермикулиту присущи характерные низкотемпературные эффекты, которые обуславливаются удалением гигроскопической

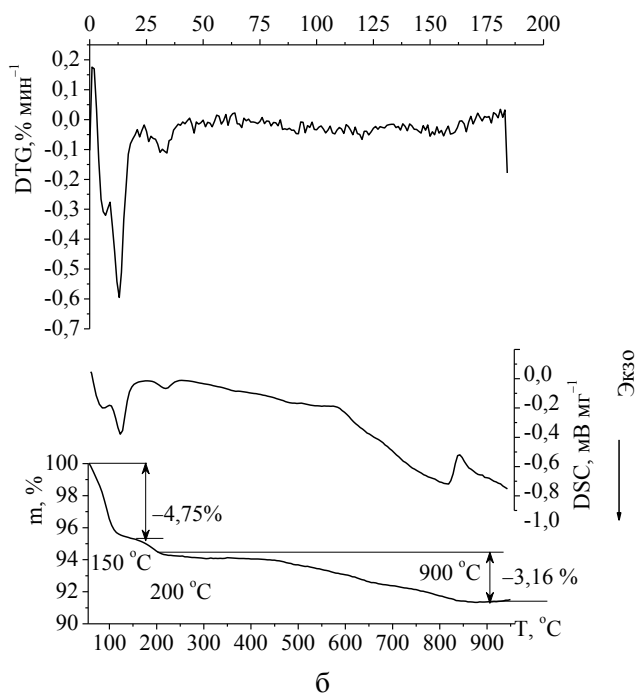
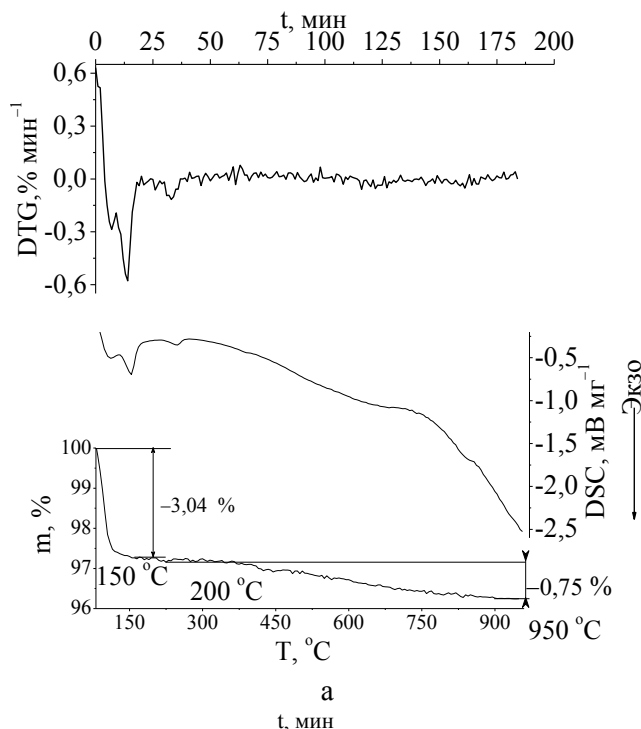


Рис.4. ДТА вермикулита. Способ обработки: а–исходный вермикулит, б– МХА вермикулит 10 мин  
 Fig. 4. DTA of vermiculite. Method of processing: a–initial vermiculite, б– MCA vermiculite 10 min

влаг при 155 °С (первый глубокий эндотермический эффект) (рис. 4), второй эндо-эффект на кривой исходного вермикулита был вызван удалением межпакетной связанной воды и был зафиксирован при 221 °С. Процесс механохимического воздействия на структуру вермикулита приводит к тому,

что аналогичные эндотермические эффекты смещаются в сторону более высоких температур, и захватывают большую область (МХА 10 мин: 1 – 158 °С, 2 – 234 °С). В то же время, МХА не влияет на протекание стадии дегидроокислирования, у всех испытуемых образцов она подходит к завершению при 900 °С.

Далее в работе исследовались физико-химические и адсорбционные свойства сорбентов на основе МХА вермикулита.

В табл. 1 приведена характеристика образцов, полученных как на основе исходного вермикулита, так и активированных образцов.

Линеаризация экспериментальных данных по адсорбции нефтепродуктов достигается в линейных координатах изотермы Фрейндлиха ( $R^2 = 0,91 - 0,97$ ), что подтверждает протекание адсорбции в объеме энергетически неоднородного пористого адсорбента [19].

Таблица 1

**Константы процесса адсорбции нефтепродуктов для модифицированных образцов**  
**Table 1. The process constants of the adsorption of petroleum products for modified samples**

Наименование	$A_m$ , ммоль/г	$K_d$ , л/г	$\Theta$	$1/n$	$K_F$ , (мг/г)/(л/мг) <sup>1/n</sup>	$R^2$	$\alpha$ , %
5 мин МХА+400 °С	0,183	0,042	0,54	3,2	2,664	0,94	91,6
10 мин МХА+400 °С	0,194	0,042	0,61	3,27	2,886	0,97	95,5
30 мин МХА+400 °С	0,178	0,04	0,57	3,28	2,662	0,96	92,4
Исходный вермикулит	0,132	0,03	0,43	3,54	2,484	0,96	79,5

Таблица 2

**Характеристика сорбентов на основе модифицированных образцов**  
**Table 2. Characterization of sorbents based on modified samples**

Способ обработки вермикулита	Водопоглощение, %	Влагосодержание, %	Насыпная плотность сорбента, г/м <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Исходный вермикулит	505	2,82	0,1965	5,9
5 мин МХА+400 °С	218,5	4,42	0,7527	22,8
10 мин МХА+400 °С	260	3,87	0,722	52,2
30 мин МХА+400 °С	198,4	4,14	0,639	23,4

Результаты обработки изотерм адсорбции для всех образцов, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что коэффициенты распределения ( $K_d$ , л/г) для большинства образцов находятся в интервале 0,03-0,042, что является достаточно низкими значениями, и также свидетельствуют о протекании адсорбции по конкурентному механизму. Аналогичная закономерность прослеживается при анализе максимальной степени заполнения поверхности образцов: поверхность заполняется примерно на 40-60%. Следует отметить, что для всех сорбентов определенные значения  $\Theta_i$  согласуются с допущением о монослойном характере адсорбции [20].

Образцы с термической обработкой обладают достаточно высокой степенью заполнения поверхности (0,54-0,61) по сравнению с промышленным сорбентом, для которого степень заполнения поверхности составляет 0,43. Полученные данные по степени заполнения поверхности подтверждаются изменением величины водопоглощения: при МХА всех образцов по сравнению с исходным практически в два раза. При обработке МХА 10 мин

и ТО в 400 °С, значение предельной адсорбции обработанного вермикулита возрастает на 47% по сравнению с промышленным, а удельная поверхность сорбента увеличивается с 5,4 м<sup>2</sup>/г до 52,2 м<sup>2</sup>/г (табл. 2). Таким образом, можно сделать вывод о высокой эффективности данного метода при модификации вермикулита. Максимальная степень извлечения нефтепродуктов из раствора при обработке промышленного образца также возрастает с 75,5 до 95,5%. Наибольшее значение  $A_m$  характерно для образца МХА 10 мин и ТО при 400 °С, также по значению  $K_F$  установлено, что процесс адсорбции протекает интенсивнее в присутствии данного образца.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что в процессе механического воздействия на вермикулит наблюдались не только процессы, связанные с диспергированием, но и расслоение слюдяного пакета вермикулита, дегидратация с формированием однослойных или двухслойных гидратных состояний. При этом количество гидратной воды в слюдяном пакете вер-

микулита изменялось пропорционально количеству подведенной энергии. Можно говорить о том, что длительная механохимическая активация имеет негативные последствия на синтез сорбентов, приводя под действием механического импульса, подводимого в измельчающем устройстве, к деформированию и разрушению кристаллической структуры образцов, и частичной перекристаллизации вермикулита в флогипит и энстатит, уменьшению размера элементарной ячейки. Тогда как МХА в течение 5-10 мин повышает сорбционные характеристики образцов, что подтверждается результатами, полученными при линейаризации изотерм адсорбции нефтепродуктов на модифицированных образцах сорбента в координатах изотермы Фрейндлиха. Они свидетельствуют о протекании процесса адсорбции в объеме энергетически неоднородного пористого адсорбента. Рассчитанные величины коэффициентов распределения и степени заполнения поверхности указывают на тот факт, что адсорбция протекает по конкурентному механизму. Наилучшие показатели адсорбции нефте-

продуктов показывает образец с МХА в течение 10 мин и термической обработкой в 400 °С.

Таким образом, МХА позволяет значительно упростить традиционные методы синтеза сорбентов на основе вермикулита, позволяя сократить как время процесса модификации (за счет уменьшения числа стадий), так и расход компонентов, при этом обеспечив получение продукта в гранулированном виде.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

*The work was carried out within the framework of the state assignment for the implementation of research work (Topic No. FZZW-2020-0010) and using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Marcos C., Rodriguez I.** Structural changes on vermiculite treated with methanol and ethanol and subsequent microwave irradiation. *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 123. P. 304-314. DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.024.
2. **Hiller S., Marwa E.M.M., Rice C.M.** On the mechanism of exfoliation of vermiculite. *Clay Minerals.* 2013. V. 48. P. 563-582. DOI: 10.1180/claymin.2013.048.4.01.
3. **Корнева Д.А., Куров Л.Н.** Адсорбционная очистка – эффективный метод очистки сточных вод и подготовки воды для хозяйственно – питьевого водопользования. *Усп. совр. естествозн.* 2011. № 7. С. 129.
4. **Gil A., Assis F.C.C., Albeniz S., Korili S.A.** Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chem. Eng. J.* 2011. V. 168. P. 1032-1040. DOI: 10.1016/j.cej.2011.01.078.
5. **Wang F.-F., Wu P.-X., Dang Z., Xie X.-F.** Advanced in research on pillared vermiculite modification and its adsorption of pollutants. *Bull. Mineral. Petrol. Geochem.* 2006. V. 25(2) P. 177-182.
6. **Bergaya F., Jaber M., Lambert J.F.** In: Rubber Clay Nanocomposites: Science, Technology and Applications. Clays and Clay Minerals. Ed. by M. Galimberti. Wiley. 2011. P. 3-44. DOI: 10.1002/9781118092866.ch1.
7. **Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E.** Preparation of granulated LTA and SOD zeolites from mechanically activated mixtures of metakaolin and sodium hydroxide. *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 101. P. 44-51. DOI: 10.1016/j.clay.2014.07.008.
8. **Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б.** Исследование механохимического синтеза цеолита NaA из метакеолина в мельницах с ударно-сдвиговым типом деформации. *Appl. Clay Sci.* 2012. V. 85 (7). С. 1077-1082. DOI: 10.1134/S1070427212070142.
9. **Михайлова О.А., Лыгина Т.З.** Изучение структуры и свойств нативных и активированных природных минеральных сорбентов. *Физикохимия пов-ти и защита*

#### REFERENCES

1. **Marcos C., Rodriguez I.** Structural changes on vermiculite treated with methanol and ethanol and subsequent microwave irradiation. *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 123. P. 304-314. DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.024.
2. **Hiller S., Marwa E.M.M., Rice C.M.** On the mechanism of exfoliation of vermiculite. *Clay Minerals.* 2013. V. 48. P. 563-582. DOI: 10.1180/claymin.2013.048.4.01.
3. **Korneva D.A., Kurov L.N.** Adsorption treatment is an effective method of wastewater treatment and preparation of a hearth for domestic and drinking water use. *Usp. Sovr. Estestvozn.* 2011. N 7. P. 129 (in Russian).
4. **Gil A., Assis F.C.C., Albeniz S., Korili S.A.** Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chem. Eng. J.* 2011. V. 168. P. 1032-1040. DOI: 10.1016/j.cej.2011.01.078.
5. **Wang F.-F., Wu P.-X., Dang Z., Xie X.-F.** Advanced in research on pillared vermiculite modification and its adsorption of pollutants. *Bull. Mineral. Petrol. Geochem.* 2006. V. 25(2) P. 177-182.
6. **Bergaya F., Jaber M., Lambert J.F.** In: Rubber Clay Nanocomposites: Science, Technology and Applications. Clays and Clay Minerals. Ed. by M. Galimberti. Wiley. 2011. P. 3-44. DOI: 10.1002/9781118092866.ch1.
7. **Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E.** Preparation of granulated LTA and SOD zeolites from mechanically activated mixtures of metakaolin and sodium hydroxide. *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 101. P. 44-51. DOI: 10.1016/j.clay.2014.07.008.
8. **Prokofiev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B.** Investigation of the mechanochemical synthesis of NaA zeolite from metakaolin in impact-shear mills. *Appl. Clay Sci.* 2012. V. 85 (7). P. 1077-1082. DOI: 10.1134 / S1070427212070142.
9. **Mikhailova O.A., Lygina T.Z.** Study of the structure and properties of native and activated natural mineral sorbents. *Physikokhim.*



- материалов. 2010. Т. 46. № 2. С. 199-207. DOI: 10.1134/S2070205110020115.
10. **Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Жуков А.Б., Ильин А.П.** Механохимический синтез железо-молибденового катализатора синтеза формальдегида. *Нанотехнол. в России*. 2016. Т. 11(9-10). С. 569–578. DOI: 10.1134/S1995078016050086.
  11. **Гордина Н.Е.** Механохимическая активация как способ интенсификации процессов синтеза низкомолекулярных цеолитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 4-22. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5687.
  12. **Gushchin A.A., Grinevich V.I., Gusev G.I., Kvitkova E.Yu., Rybkin V.V.** Removal of Oil Products from Water Using a Combined Process of Sorption and Plasma Exposure to DBD. *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2018. V. 38. P. 1021–1033. DOI: 10.1007/s11090-018-9912-4.
  13. **Гусев Г.И., Гушин А.А., Гриневич В.И., Филиппов Д.В., Извекова Т.В.** Физико-химические свойства сорбентов, применяемых для очистки сточных вод от нефтепродуктов. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 137–143. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5686.
  14. **Dada A.O., Olalekan A.P., Olatunya A.M., Dada O.J.** Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of  $Zn^{2+}$  unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR J. Appl. Chem.* 2012. V. 3(1). P. 38-45. DOI: 10.9790/5736-0313845.
  15. **Goldberg S.** Equations and Models Describing Adsorption Processes in Soils. Madison, WI USA: Chemical Processes in Soils. SSSA Book Series. 2005. N 8.
  16. **Campos A., Moreno S., Molina R.** Characterization of vermiculite by XRD and spectroscopic techniques. *Earth Sci. Res. J.* 2009. V. 13. P. 108-118.
  17. **Marcos C., Arango Y.C., Rodriguez I.** X-ray Diffraction Studies of the Thermal Behaviour of Commercial Vermiculites. *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 42. P. 368-378. DOI: 10.1016/j.clay.2008.03.004.
  18. **Хальченко И.Г., Шапкин Н. П., Свистунова И.В., Токарь Э.А.** Химическая модификация вермикулита и исследование его физико-химических свойств. *Бутлеров. сообщ.* 2015. № 1. С. 74-82.
  19. **Тарасевич Ю.И.** Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка. 1988. 248 с.
  20. **Левченко М.Л., Губайдуллина А.М., Лыгина Т.З.** Структурно - текстурные характеристики природных и активированных алюмосиликатов (глауконитов). *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2009. № 4. С. 58-61.
  20. **Ilyin A.A., Rumyantsev R.N., Zhukov A.B., Ilyin A.P.** Mechanochemical synthesis of iron-molybdenum catalyst for the synthesis of formaldehyde. *Nanotekhnol. Rossii*. 2016. V. 11 (9-10). P. 569-578. DOI: 10.1134/S1995078016050086.
  11. **Gordina N.E.** Mechanochemical activation as a way to intensify the synthesis of low-modulus zeolites. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 7. P. 4-22 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5687.
  12. **Gushchin A.A., Grinevich V.I., Gusev G.I., Kvitkova E.Yu., Rybkin V.V.** Removal of Oil Products from Water Using a Combined Process of Sorption and Plasma Exposure to DBD. *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2018. V. 38. P. 1021–1033. DOI: 10.1007/s11090-018-9912-4.
  13. **Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Filippov D.V., Izvekova T.V.** Physicochemical properties of sorbents used for wastewater treatment from oil products. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 7. P. 137–143 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5686.
  14. **Dada A.O., Olalekan A.P., Olatunya A.M., Dada O.J.** Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of  $Zn^{2+}$  unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR J. Appl. Chem.* 2012. V. 3(1). P. 38-45. DOI: 10.9790/5736-0313845.
  15. **Goldberg S.** Equations and Models Describing Adsorption Processes in Soils. Madison, WI USA: Chemical Processes in Soils. SSSA Book Series. 2005. N 8.
  16. **Campos A., Moreno S., Molina R.** Characterization of vermiculite by XRD and spectroscopic techniques. *Earth Sci. Res. J.* 2009. V. 13. P. 108-118.
  17. **Marcos C., Arango Y.C., Rodriguez I.** X-ray Diffraction Studies of the Thermal Behaviour of Commercial Vermiculites. *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 42. P. 368-378. DOI: 10.1016/j.clay.2008.03.004.
  18. **Khalchenko I.G., Shapkin N.P., Svistunova I.V., Tokar E.A.** Chemical modification of vermiculite and investigation of its physical and chemical properties. *Butlerov. Soobshch.* 2015. N. 1. P. 74-82 (in Russian).
  19. **Tarasevich Yu.I.** Structure and surface chemistry of layered silicates. Kiev: Naukova Dumka. 1988. 248 p. (in Russian).
  20. **Levchenko M.L., Gubaidullina A.M., Lygina T.Z.** Structural - textural characteristics of natural and activated aluminosilicates (glauconites). *Vestn. Kazan. Tekh. Un-ta*. 2009. N 4. P. 58-61 (in Russian).

Поступила в редакцию 13.04.2021  
Принята к опубликованию 07.06.2021

Received 13.04.2021  
Accepted 07.06.2021