

Композиционные магнитные материалы с высокой сорбционной активностью для очистки водных акваторий

Синтез магнитных сорбентов, предназначенных для сбора нефтяных разливов, а также для очистки сточных вод и резервуаров - отстойников промышленных предприятий имеет огромное значение. Использование механохимической обработки минерального и техногенного сырья, содержащего в основном диоксид кремния, позволило разработать одностадийный процесс синтеза магнитных сорбентов и показало высокую эффективность и экономичность получаемых материалов. Кристаллический диоксид кремния выполняет роль матричного элемента при формировании структуры и функциональных свойств синтезируемого магнитного адсорбента в целом. Электронномикроскопические исследования строения привитого слоя показали, что структура поверхности модифицированных частиц гетерогенна. Полимерная пленка, покрывающая частицы кварца, имеет участки с внедренными наночастицами железа и обогащенные активным углеродом. Наночастицы железа, попадающие в модифицируемую систему в процессе измельчения в мельнице, образуют с функциональными радикалами на поверхности кварца железоорганические соединения, обеспечивающие материалу высокие адсорбционно-каталитические свойства.

Ключевые слова: нефть, магнитные материалы, сорбенты.

**Н.Н. Мофа¹, З.А.Мансуров¹,
Г.Г. Ксандопуло²**

¹ Институт проблем горения, Казахстан,
ksand@inbox.ru

² Национальный научно-исследовательский центр
“Демокритос”, Греция,
gxantho@ims.democritos.gr

1. Введение

Катастрофические последствия для природы, связанные с аварийными разливами нефти и нефтепродуктов при добыче, транспортировке и хранении определили необходимость разработки различных эффективных, комплексных способов ликвидации загрязнения естественных и искусственных водоемов. Стоимость нефтяных разливов велика и в экономическом, и в экологическом выражении. Нефть на океанской поверхности наносит вред многим формам акважизни, поскольку, даже не учитывая ее непосредственного разрушительного действия, она в значительной степени препятствует проникновению достаточного количества света и снижает уровень растворенного в воде кислорода [1]. Этот фактор имеет особенно важное значение при загрязнении нефтепродуктами заповедных зон. При удалении нефтяных разливов больших объемов (при толщине слоя от 10 и более мм) используются, прежде всего, системы бонового ограждения, оснащенные насосами. Однако, откачка нефти насосами с поверхности воды не обеспечивает полного удаления нефтяных пятен с поверхности воды. Для более полного устранения нефтяных разливов, как правило, дополнительно используются различного вида сорбенты, которые распределяются на большой поверхности воды с последующим их сбором. Расход сорбирующего материала в таком случае очень большой и потери его могут быть также довольно значительными, материал

кроме высокой сорбционной емкости должен быть достаточно дешевым и желателен многократного использования. В связи с этим предпочтение отдается сорбентам, получаемым из отходов и технологического сырья местного производства.

Эффективными материалами по показателям сорбционной емкости являются углеродные сорбенты [2], как правило, из бытовых и промышленных отходов (рисовая и гречишная лузга, кукурузные кочерыжки, отходы деревообрабатывающей промышленности), которые подвергаются карбонизации и гидрофобизации различными солями и органическими соединениями. Такие сорбенты, как правило, используются для боновых загрязнений - устройства типа «сорбент в мешке».

Более эффективно использование предварительно вспененных перлита и вермикулита, вулканического шлака, цеолита, а также керамзита, имеющих высокую сорбционную емкость до 300 мг/г [3]. Такие материалы подвергаются гидрофобизации. Нефтепродукты из пористых сорбентов извлекаются центрифугированием. Положительным качеством этих сорбентов является возможность их регенерации нагревом, отрицательным – низкая кинетика сорбции, которая требует длительного их контакта с водой.

При использовании всех выше перечисленных сорбентов сбор нефти проводится механическим способом. Использование магнитных сорбентов позволяет по-новому решить проблему сбора нефтепродуктов с поверхности воды, механический сбор заменить магнитоуправляемым. Магнитные сорбенты в большинстве случаев получают пиролизом в инертной атмосфере систем, состоящих из материала-сорбента и магнитной составляющей. Ферромагнитная составляющая усиливает сорбционную способность системы и обеспечивает наиболее полное разделение магнитного сорбента и собранного нефтепродукта при магнитной сепарации смеси. Однако стоимость магнитных сорбирующих материалов достаточно высокая - до 1000 долл. за тонну.

Достаточно эффективный порошковый магнитный материал по всем показателям: сорбционная емкость, гидрофобность, магнитные характеристики, регенерируемость, низкая стоимость - получен сравнительно простой механохимической обработкой в мельницах - активаторах кварцсодержащих смесей, в том числе, и отходов металлургической

и теплоэнергетической промышленности [4]. Порошковый материал неорганический в своей основе имеет специфическую структуру частиц: кварцевое ядро - носитель покрыто слоями различных соединений: углерод, полимеры, железосодержащие соединения, обеспечивающие магнитные свойства. Кроме того такой материал имеет высокие коагуляционные характеристики (за счет электростатического заряда), что способствует стягиванию пятен масляных и нефтяных разливов на воде и прочность получаемой смеси (адсорбент+нефть). Кварцевые частицы приобретают принципиально новые свойства при определенных режимах механохимической обработки и составе смеси[5].

2. Методика эксперимента

Сырьевым материалом для получения магнитных сорбентов служили природный кварцит и золошлаки, основная часть которых представлена диоксидом кремния в аморфном и кристаллическом состояниях. Смесью оксидных материалов с органическими модифицирующими добавками подвергались механохимической обработке (МХО) в центробежно-планетарных мельницах динамического действия. Для кварца и кварцсодержащих смесей после различных условий обработки определялись плотность материала, дисперсность, удельная поверхность и удельный объем пор. Дисперсность материала оценивалась микроскопическим способом по размеру частиц, составляющих более 60 % объема порошка.

Адсорбирующая способность определялась удельной поверхностью по десорбции аргона и удельным объемом пор частиц по парам бензола.

Состав и структура материала определялась рентгенофазовым, электронно - микроскопическим анализами, а также ИК,ЭПР, Мессбаура-спектрометрией.

3. Результаты и их обсуждение

Комплексные исследования синтезированного материала показали, что свойства его определяются особенностями морфологии поверхностных слоев. Адсорбционная способность материала определяется в первую очередь состоянием поверхности частиц и размерами адсорбирующей поверхности. В результате обработки в мельницах динамического действия поверхность кварцевых частиц амор-

физируется до 50 нм, что уже улучшает адсорбционные характеристики материала. Для кварца, размолотого всухую, получено, что после 5, 25 и 50 мин обработки, размер частиц составляет 20 - 30 мкм, после 15 и 40 мин обработки - 5 - 15 мкм. При измельчении кварца со спиртами (бутанолом) в течение 5 мин размер частиц составляет 10 - 20 мкм, а после его обработки в течение 20 мин соответствует 5 - 10 мкм. Из результатов измерения следует, что размер частиц со временем изменяется немонотонно. Периодичность, подобная изменению размера частиц, наблюдалась и в изменении плотности материала, а также других структурно-чувствительных характеристик [6]. По сопоставлению этих характеристик следует отметить, что обработка кварца в течение 20 мин в центробежно-планетарной мельнице дает наиболее значительные изменения состояния поверхности частиц кварца, обеспечивающих оптимальную структуру поверхности для адсорбции. Дисперсность и дефектность частиц проявляется в изменении плотности материала. Результаты измерения пикнометрической плотности в сравнении с кажущейся плотностью материала представлены в таблице 1.

Обработка кварца в присутствие спиртов приводит к снижению плотности порошка и усилению дефектности его структуры. Использование в качестве добавки активированного угля и полистирола в еще большей степени усиливают этот эффект. Плотность кварца, обработанного с 5 % полистирола, снижается до 0,63 г/см³, что свидетельствует о значительных изменениях структуры кварцевых частиц и особенно его поверхностных слоев (образование полимеров на поверхности частиц кварца). Снижение пикнометрической плотности и большая разница между пикнометрической и кажущейся плотностями уже свидетельствует о повышении адсорбирующей способности материала за счет увеличения внутреннего объема пор в анализируемом порошке. Однако, эта зависимость, как известно [7], является неабсолютной и нелинейной (за счет формы и размера пор).

Более точно адсорбирующая способность определяется удельной поверхностью и удельным объемом пор частиц. В таблице 2 приведены результаты этих измерений для некоторых кварцсодержащих смесей.

В результате определения удельной поверхности и удельного объема пор было установлено, что

Таблица 1. Кажущаяся (ρ_k) и пикнометрическая (ρ_p) плотности активированных в течение 20 минут кварцсодержащих смесей

№	Материал	Плотность ρ , г/см ³	
		ρ_a	ρ_p
1	Кварц	2,55	2,65
2	Кварц + этанол (5 %)	2,10	1,95
3	Кварц + бутанол (5 %)	1,69	1,67
4	Кварц+5%этиленгликоль	1,70	1,59
5	Кварц+активированный уголь С (5 %)	0,91	1,03
6	Кварц +полистирол(5 %)	0,63	0,65
7	Кварц (20 %) + золошлак	1,29	1,91
8	Кварц (30 %) + золошлак	1,21	1,91
9	Кварц (20 %) + полистирол (10 %) +золошлак	0,91	0,93
10	Кварц (20 %) + Fe ₂ O ₃ (10 %) + золошлак	1,86	1,80
11	Кварц (20%) + Fe ₂ O ₃ (10 %) + этиленгликоль (5%) + золошлак	0,94	0,95

кварц, обработанный с полистиролом имеет достаточно высокую удельную поверхность (210 м²/г).

Таблица 2. Удельная поверхность и удельный объем пор для активированных кварцсодержащих смесей

№	Материал	t_{act} , мин	S, м ² /г	V, см ³ /г
1	Кварц	Исх	1,5	0,01
2	Кварц	10	3,5	0,04
3	Кварц	20	5,2	0,11
4	Кварц + этанол (5 %)	20	5,4	0,32
5	Кварц + бутанол (5 %)	20	6,5	0,14
6	Кварц + этиленгликоль(5%)	20	10,5	0,24
7	Кварц +активированный уголь(5 %)	20	77,6	0,29
8	Кварц + (5 %) полистирол	20	210	0,39
9	Кварц (20 %) + золошлак	20	340	0,65
10	Кварц + полистирол (10%)+ золошлак	20	270	0,50
11	Кварц (20%)+ Fe ₂ O ₃ (10%) + золошлак	20	350	0,45
12	Кварц(20%)+Fe ₂ O ₃ (10%)+ этиленгликоль (5 %) + золошлак	20	350	0,45

Однако более высокие значения измеряемых характеристик были получены для материала из смеси

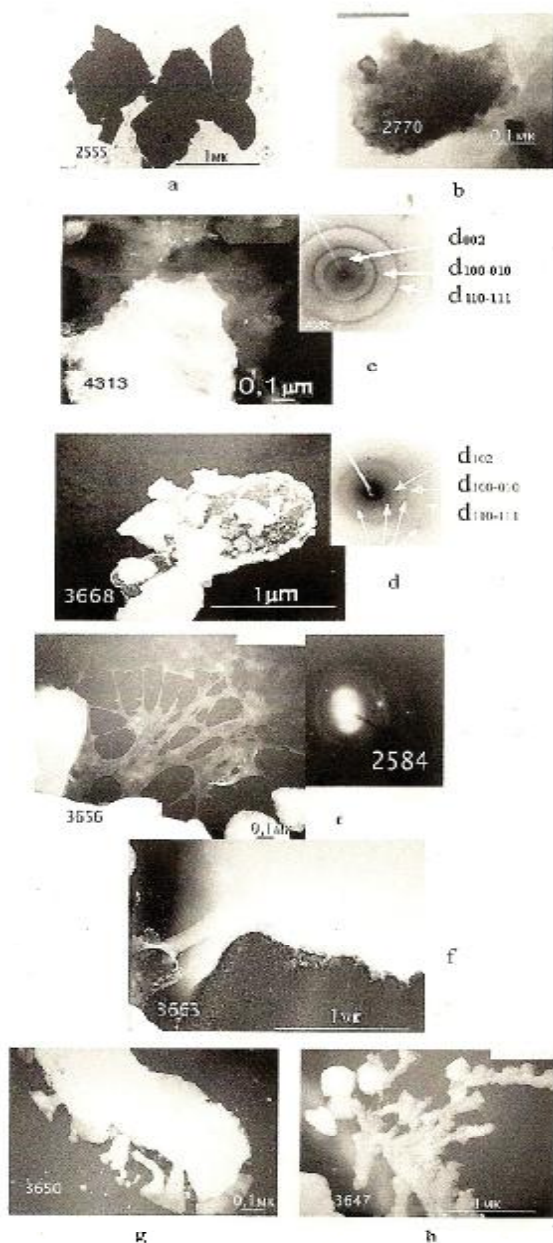


Рисунок 1. Электронно микроскопические снимки и электронная модификация частиц кварца в исходном состоянии (а) и модифицированного в присутствии бутанола (б), акриловой кислоты (в, г) и полистирола (д-з)

золотшлака, кварца, оксидов железа и спиртовой добавки. Получены значения (340 - 350 м²/г), близки к характеристикам известных алюмосиликатных синтетических адсорбентов, используемых для адсорбционной очистки воды от нефтепродуктов.

Наблюдаемые изменения в плотности, удельной поверхности и объема модифицированных частиц кварца обусловлены особенностями морфологии поверхностных слоев диспергированных кварцевых частиц. Электронно-микроскопический анализ показал, что частицы кварца в исходном состоянии представляют собой плотные кристаллы с четко выраженными гранями.

После МХО в присутствии бутанола частицы кварца имеют рыхлую, слоистую структуру поверхности толщиной 10 ÷ 40 нм, насыщенную углеродом, в которой присутствуют плотные ультрадисперсные включения железа или его соединений (рисунок 1). Железо попадает в диспергируемую смесь в результате натирания с поверхности размольных сосудов и шаров.

Морфология, структура и зауглероженность поверхностного слоя частиц, обработанных в присутствии бутанола, аналогичны тем результатам, которые наблюдаются при механической обработке кварца непосредственно с углеродом.

Модифицирование кварцевых частиц как многоатомными спиртами, так и акриловой кислотой в процессе МХО приводит к образованию на поверхности плотной, достаточно однородной органической пленки и наличию высокодисперсных кристаллитов в поверхностном полимерном слое. Микродифракционная картина поверхности частиц в таком случае принадлежит трехмерно упорядоченному углеродистому веществу. При вариации условий проведения модифицирования электрограммы показывают наличие металл-кремний-углеродного соединения или слабо окристаллизованного кремний-углеродного вещества.

Многообразие структурных форм модифицированной поверхности кварца наблюдается при использовании в качестве модификатора полистирола. В зависимости от количества используемого модификатора (от 3 до 10%), времени механического воздействия, а так же при вариации силовых условий обработки образуются структурированные или ажурные пленки, прочно сшитые с поверхностью частицы или свернутые в виде трубок различной конфигурации, размер которых достигает 50-70 нм (рисунок 1д, е). Увеличение времени обработки в конечном итоге приводит к коагуляции диспергированных частиц с модифицированным поверхностным слоем и формированию дендритоподобных образований (рисунок 1ж, з), рост которых

происходит по принципу подобию фрактальных структур. Основным элементом, участвующим в построении наноструктурных объектов при механохимической обработке кварца, является углерод. Отличительной особенностью углеродных структур на поверхности кварца, прошедшего механохимическую обработку в присутствии полистирола, является их текстурно-рованность, то есть преимущественная ориентация углеродистых частиц внутри пленочных образований (рисунок 1д, е). Результаты количественной оценки содержания углерода в поверхностном модифицированном слое кварцевой частицы после МХО показали, что максимальное содержание связанного углерода - 2,6 % обнаружено в образцах, модифицированных полистиролом и показавших наибольшее многообразие структурных форм.

Изменения ИК-спектров активированного кварца закономерно связаны с трансформацией структуры поверхностных слоев частиц и проявляются, прежде всего, в снижении интенсивности низкочастотных как валентных, так и деформационных колебаний и в усилении высокочастотных колебаний (рисунок 2а). После обработки в течение 20 минут усиливается интенсивность всего ИК-спектра, при этом относительно меньшим становится вклад низкочастотных валентных колебаний, происходит дегидратация поверхности частиц и сдвиг всех спектров в область высоких частот.

Исчезновение полос, связанных с присутствием групп OH- может быть связано, с протеканием реакции образования силоксановых связей $\equiv\text{Si-OH} + \text{OH-Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$, что подтверждается увеличением интенсивности всех полос Si-O-Si, как валентных ($1000-1200\text{cm}^{-1}$), так и деформационных ($700-800\text{cm}^{-1}$ и $400-600\text{cm}^{-1}$) колебаний активированного порошка.

После модифицирующей обработки кварца с органическими добавками происходит вырождение полосы 1160cm^{-1} и смещение двух других полос к более высоким частотам при использовании спиртов и к более низким при модифицировании полистиролом. Особый интерес представляет область выше 1400cm^{-1} , которая обусловлена присутствием карбонатных и карбоксильных групп различного изотопного состава на поверхности Si-O-Si. ИК-спектры кварца, модифицированного акриловой кислотой, отличаются наличием полосы поглощения в области $1400-1750\text{cm}^{-1}$, принадлежащей

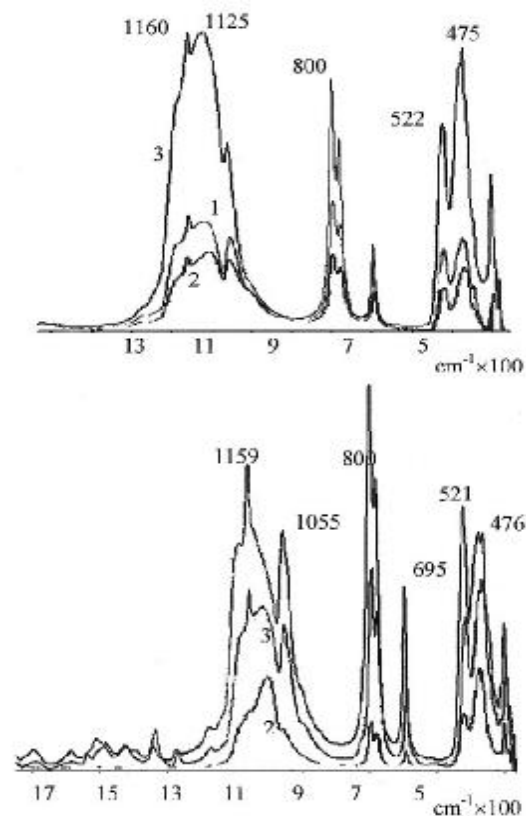
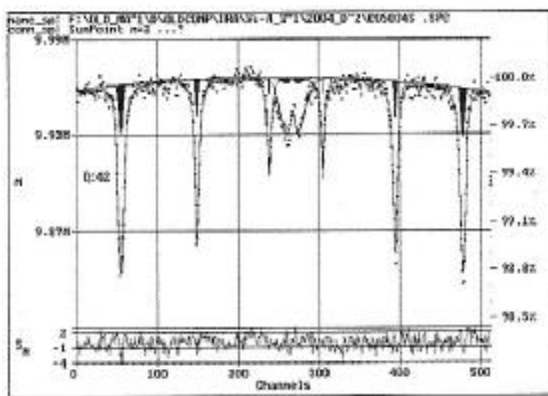


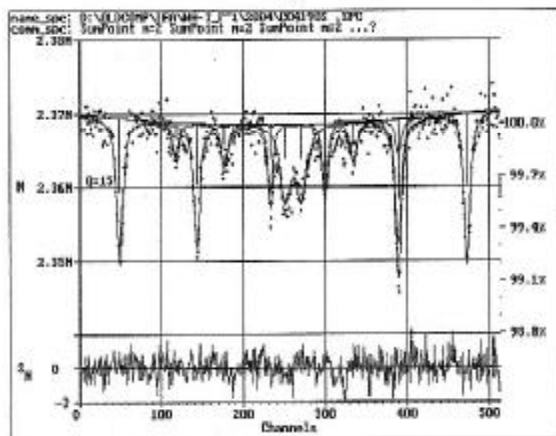
Рисунок 2. ИК-спектры: а - кварца в исходном состоянии (1) и после активации в течение 10 (2) и 20 минут (3); б - после активации в присутствии бутанола (1), полистирола (2) и акриловой кислоты (3)

акрилату железа, который синтезируется в ходе механохимической обработки кварца с акриловой кислотой. Железо для синтезируемых при механохимической обработке соединений, в том числе и солей акриловой кислоты, поступает в смесь с поверхности размоленных сосудов и шаров. Результаты рентгеноспектрального анализа показали, что количество железа в кварцевом порошке после МХО изменяется от времени обработки и используемых модификаторов. Механическая обработка в присутствии органических модификаторов способствует увеличению количества титраемого железа с поверхности шаров и стенок механического реактора. Максимальное содержание его в порошке (свыше 10%) присутствует в структуре поверхности кварцевых частиц, обработанных с одноатомными спиртами в течение 20 и более минут.

ЭПР-, Мессбауэра-спектроскопией и рентгенофазовым анализом было установлено, в каком состоянии железо находится в модифицированном



а



б

Рисунок 3. Мессбауэровские спектры кварца в исходном (а) и активированном (б) состояниях

кварце. Результаты анализа ЭПР-спектров активированного кварца показали, что кроме сигнала парамагнитного резонанса, вызванного наличием трехвалентного железа в поле искаженного октаэдра ($g = 2,14$) и в сильном кристаллическом поле низкой симметрии, обусловленном ромбическими искажениями координационного узла ($g=3,9$), в спектре присутствует сигнал ферромагнитного резонанса и наблюдается поглощение микроволновой мощности в области слабых полей. С увеличением количества ультрадисперсных частиц железа повышается интенсивность поглощения микроволновой мощности. Наиболее сильное нерезонансное поглощение в области слабых полей полу-

чено на кварцевых порошках, модифицированных в присутствии акриловой кислоты и полистирола. Эти органические добавки характеризуются как механической деструкцией, так и синтезом новых полимеров с участием измельчаемых неорганических материалов.

Прямые доказательства присутствия нанодисперсных частиц железа в металлическом состоянии и в виде различных соединений на поверхности кварца получены Мессбауэра-спектроскопией. В исходном кварце содержится 0,8% примесей железа. Согласно результатам Мессбауэра-спектроскопии (рисунок 3а), оно присутствует в виде соединений Fe_2O_3 - гематит и FeS_2 - пирит. После активации кварца происходит уширение линий этих соединений, что связано с локальной неоднородностью атомов железа в матрице соединения, т.е. с дефектностью структуры. Кроме того, в спектре активированных образцов присутствует α -Fe (рисунок 3б), относительное содержание которого возрастает с увеличением времени активации.

После обработки кварца с различными модификаторами в мессбауэровских спектрах наблюдаются изменения как в фазовом составе железосодержащих соединений на поверхности частицы, так и в параметрах их спектров. Отличительной особенностью спектров кварца, модифицированного бутанолом и акриловой кислотой, является отсутствие гематита и малое количество пирита, т.е. в процессе МХО кварца с указанными модификаторами идет интенсивное восстановление железа из его соединений до металлического состояния. При использовании в качестве модификатора полистирола наблюдается искажение подспектра α -Fe и образование карбида железа Fe_3C (рисунок 4).

Таким образом, результаты Мессбауэра-спектроскопии наглядно продемонстрировали присутствие в кварце, диспергированном как без, так и в присутствии модификаторов, железа в металлическом состоянии и в виде различных соединений. Углерод, полученный при деструкции полистирола, активно взаимодействует с железом с образованием твердых растворов и карбидов, что подтверждается также результатами рентгенофазового анализа. Комплексное исследование активированных и модифицированных образцов кварцевого порошка показало, что в процессе механохимической обработки поверхность частиц насыщается нанодисперсными частицами железа или его оксидов,

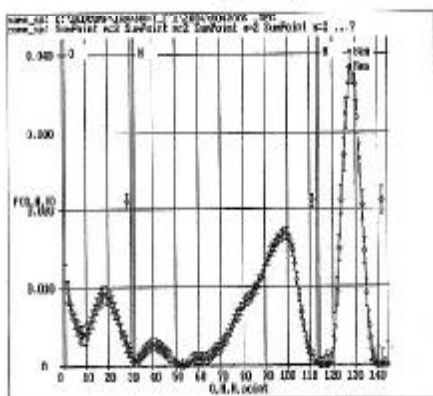
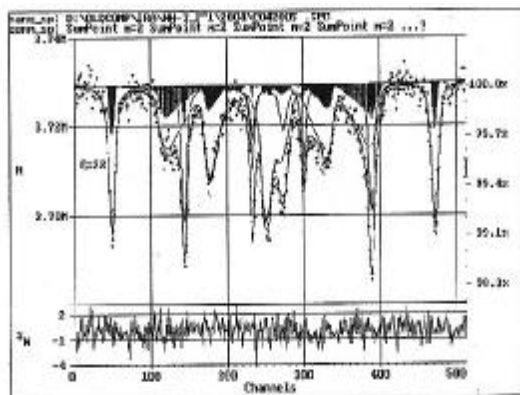


Рисунок 4. Мессбауэровские спектры (а) и функции распределения (б) сверхтонких магнитных полей p (H_n), квадрупольных смещений p (ϵ) в кварце, модифицированном полистиролом

а также пересыщенными твердыми растворами углерода в железе. Все эти образования являются ферромагнетиками. Наличие ферромагнитных соединений в “зауглероженном” поверхностном слое кварцевой частицы обеспечивает проявление магнитных свойств у синтезированного нанокomпозиционного порошкового материала [7].

Магнитные свойства кварца после механохимической обработки оценивались измерением магнитной проницаемости (μ) образцов порошковых материалов. После активации относительная магнитная проницаемость кварцевого порошка составляет $\mu=2\div3$. Магнитные свойства кварцевых частиц усиливаются после МХО с модифицирующими добавками (рисунок 5).

Степень намагничивания кварца от времени МХО

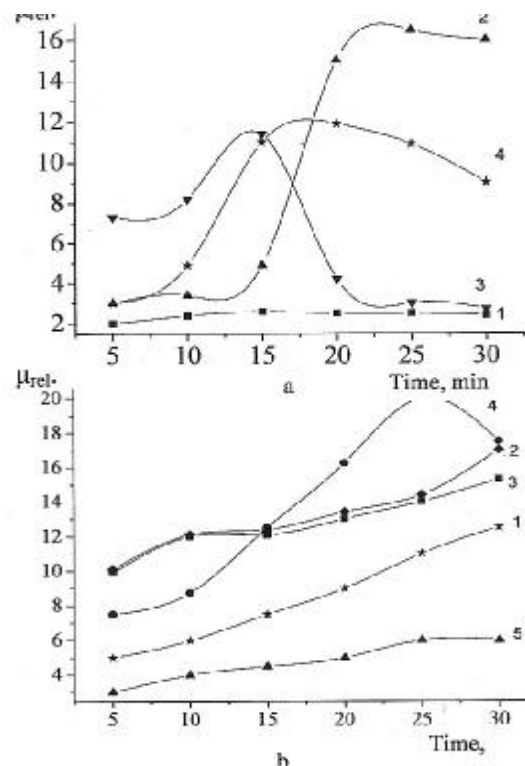


Рисунок 5. Изменение магнитной проницаемости образцов от времени МХО:

- а - кварца (1) и кварца с бутанолом (2), этиленгликолем (3), углеродом (4);
- б - кварца с 5 (1), 10 (2) и 20 масс.% (3) полистирола, с 5 (4) и 15 масс.% акриловой кислоты (5)

при использовании различных модифицирующих добавок является функцией нелинейной. Обработка с углеродом и бутанолом обеспечивает повышение магнитной проницаемости кварцевых частиц до 12 и 17 единиц, соответственно. Наиболее высокие значения μ имеют образцы, модифицированные акриловой кислотой и полистиролом. Использование полистирола в качестве модификатора показало перспективность этого соединения для придания кварцевому порошку магнитных свойств, как по уровню значений μ , так и по их стабильности в зависимости от количества используемого модификатора и времени выдержки образцов после МХО.

Анализ результатов проведенных исследований показал, что присутствие железосодержащих компонентов не является единственной причиной про-

явления намагниченности у модифицированного кварцевого порошка. Большую роль играют условия обработки, вид и количество модифицирующих добавок. При достижении благоприятных условий на поверхности кварцевой частицы образуются упорядоченные наноконпозиционные структуры, в которых присутствуют ферромагнитные соединения. Фактор стабилизации наведенного при МХО магнетизма у модифицированных кварцевых частиц имеет важное значение при последующем практическом использовании синтезированного материала.

Эффективность свойств определяется оптимальным соотношением элементов, участвующих в трансформации структуры поверхностных слоев частиц и формировании соответствующих свойств системы в целом. Установлено, что оптимальное соотношение кремния, железа и углерода в системе на основе кварца с модифицированным поверхностным слоем частиц, обеспечивающим наибольшую степень намагниченности материала, составляет $41 \div 42\%$, $6 \div 10\%$ и $4 \div 6\%$, соответственно. Измененная структура поверхности, обогащенная углеродом и углеродсодержащими соединениями, предполагает не только новые физические, но и химические свойства, а именно, сорбционную активность синтезированного материала.

Итак, механохимическая обработка в результате модификации поверхности высокодисперсных частиц кварца позволила получить ферромагнетик с высокой удельной поверхностью, пористостью и хорошими сорбционными свойствами. Рассчитанная адсорбционная емкость поглощения углеводородов (бензола) по приведенным выше результатам определения удельного объема пор показали, что эта характеристика для синтезированных материалов в зависимости от условий механохимической обработки изменяется в пределах от 0,54 до 0,78 г/г. Использование золошлака, который представляет смесь ряда окислов (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) и некоторое количество несгоревшего кокса, усиливает сорбирующие свойства порошка. Механохимическая обработка золошлака при дополнительном введении кварца, оксида железа и модификатора (этиленгликоль, полистирол) обеспечила не только высокие показатели удельной поверхности и удельного объема пор (таблица 2), характеризующие адсорбирующую способность материала, но и достаточно высокие показатели магнитной прони-

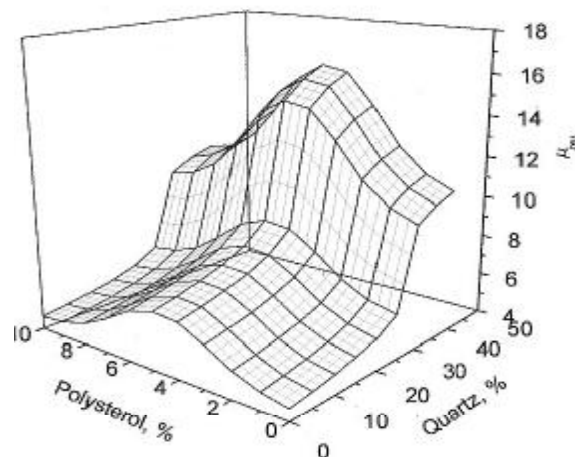


Рисунок 6. Зависимость магнитной проницаемости механохимически обработанного золошлака от содержания кварца и модифицирующей добавки механохимической обработки и концентрации модифицирующей добавки.

цаемости. Максимальный эффект намагничивания ($\alpha=28$) кварцсодержащих смесей на основе золошлака был получен при оптимальном содержании кварца в смеси - 45 % [8].

Этот факт можно объяснить тем, что SiO в золошлаковой смеси находится преимущественно в аморфном, а не кристаллическом состоянии. При

Этап испытаний	Количество собранной нефти (Моб), % для композиций:	
	I	II
1	92	95
2	92	87
3	45	45
4	33	42

Таблица 3. Результаты по сбору нефтяных разливов при многократном использовании синтезированного магнитного порошка

введении в золошлак дополнительно кварца в количестве 20, 30 или 40% и в результате обработки системы с участием в качестве модификатора полистирола, были получены высокие значения магнитной проницаемости (рисунок 6).

С увеличением количества кварца от 20 до 40% магнитная проницаемость системы растёт от $\mu_{\text{отн}} =$

6÷8 до $\mu_{\text{отн}}=16\div 18$ в зависимости от времени.

Введение модифицирующей добавки в систему действует на величину магнитной проницаемости неоднозначно. Так, в системе, содержащей 20% дополнительного SiO_2 , наибольшее значение магнитной проницаемости наблюдается после 20 минут обработки при введении 10% полистирола. Для системы, в которой присутствует 30% дополнительно введенного кварца, магнитная проницаемость составляет $\mu_{\text{отн}}=14,5$ после 20 - минутной обработки при введении 5% полистирола. Аналогичная картина наблюдается и для системы с содержанием 40% дополнительно введенного кварца, но магнитная проницаемость материала увеличилась до 17,5. Следовательно, для получения высоких значений магнитной проницаемости механически обрабатываемой золошлаковой смеси необходимо дополнительное введение в нее кварца, что объясняется формированием особой микроструктуры (или наноструктуры) с образованием ферромагнитных соединений на поверхности кварцевых частиц.

Таким образом, полученные результаты показывают, на сколько сильно зависят магнитные свойства механохимически обработанного золошлака от содержания оптимального количества в нем кварца. Это показатель того, что магнитные свойства проявляются в синтезированном материале не столько от количества железосодержащих компонентов в системе, сколько от особенностей структуры поверхности кварцевых частиц с включенными в нее ферромагнитными соединениями и защитной элементорганической (полимерной) пленкой. Кварц, в таком случае, является своеобразной матрицей, основой для синтеза магнитного сорбента методом механохимической обработки, а золошлак - сырьем, содержащим необходимые компоненты, как органические (углерод), так и окислы железа для модифицирования поверхности кварцевых частиц. Оптимальное количество кварца, т.е. кристаллического SiO_2 , для синтеза из золошлакаковой смеси эффективного магнитного материала составляет 45%. Магнитная проницаемость такой смеси достигает $\mu_{\text{отн}}=27,5 \div 28$.

Далее были проведены эксперименты непосредственно по очистке поверхности воды от разливов нефти и определена емкость поглощения нефтепродуктов сорбентами, как отношение собранной к разлитой нефти (в %). Такой способ оценки был выбран, поскольку при очистке воды от нефтепро-

дуктов подобным материалом преимущественно происходит процесс образования коллоидных растворов, уменьшая при этом подвижность частиц адсорбируемого вещества. Было приготовлено несколько композиций на основе кварца, активированного с золошлаком и модифицирующими добавками, усиливающими адсорбционные, коагуляционные и магнитные свойства полученного материала. В таблице 3 в качестве примера приведены результаты по многократному сбору нефти с поверхности воды (Моб) для двух композиций. Из представленных результатов следует, что материал, полученный методом механохимической активации, является эффективным сорбентом при двух-, трехкратном сборе нефти с поверхности воды.

Ранее опубликованные [9, 10] результаты по исследованию и использованию разработанного порошкового магнитного адсорбента с различными составляющими компонентами показали эффективность применения его для очистки поверхности воды от нефтяных разливов на лабораторной пилотной установке. Степень очистки воды составляла 92 - 98 %. Кроме того, сорбент пригоден к многократному использованию после часового отжига при температуре 200 - 250 °С.

4. Заключение

Таким образом, в результате механохимической активации кварца и кварцсодержащих смесей в присутствии ряда органических и неорганических добавок имеет место намагничивание обрабатываемого порошка, что обусловлено образованием ферромагнитных соединений на поверхности кварцевых частиц. Установлены зависимости изменения структуры и свойств кварцсодержащего материала от времени активации и вида вводимых в обрабатываемую смесь примесей, обеспечивающих целенаправленную модификацию поверхности частиц. Магнитная проницаемость от времени обработки порошка изменяется нелинейно. Полученные результаты по определению плотности и дисперсности также свидетельствуют о немонотонности происходящих в процессе механообработки изменений в состоянии диспергируемого вещества. Это связано, по-видимому, со стадийностью процессов деформации кристаллической структуры кварца, накопления и релаксации дефектов и структурообразования на поверхности частиц. Получены порошковые смеси с высокими

магнитными, коагуляционными и адсорбционными свойствами по отношению к нефти и нефтепродуктам. Апробация их на лабораторной пилотной установке показала, что они могут быть успешно использованы при очистке поверхности воды от разливов нефтепродуктов.

Выражаем благодарность академику Г.И. Ксандопуло за его ценные предложения и помощь в этой работе.

Литература

1. Нельсон-Смит А., Загрязнение моря нефтью, Гидрометеиздат, Ленинград, 1973.
2. Чубарь Т.В., Овчаренко Ф.Д., Химченко Ю.И., Высоцкая В.И. Сб. Углеродные сорбенты и их применение в промышленности, Наука, Москва, 1983, с. 92-99.
3. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.К. Применение природных сорбентов для очистки нефтепродуктов и воды // Всесоюзное совещание по сорбентам. – Москва. 1983. – С.173-179.
4. Мофа Н.Н., Червякова О.В., Кетегенов Т.А., Мансуров З.А. Магнитные сорбенты. Полученные механохимической обработкой кварцсодержащих смесей // Химия в интересах устойчивого развития. - 2003. - № 11. - С. 755 - 761
5. Мофа Н.Н., Кетегенов Т.А., Рябикин Ю.А., Червякова О.В., Ксандопуло Г.И.// Неорганические материалы, МАНК "Наука", Москва, т. 38, № 2, 2002, с. 1 - 6.
6. Мофа Н.Н., Червякова О.В., Кетегенов Т.А., Мансуров З.А. Механохимический синтез магнитных кварцсодержащих адсорбентов, модифицированных углеродными соединениями // Новости науки Казахстана. Научно-исследовательские институты КазНУ им. аль-Фараби. - 2004. - вып.2(81). - С.59-65.
7. Mofa N.N., Ketegenov T.A., Mansurov Z.A., Soh D.W. Nanocomposite magnetic powder materials using mechano-chemical synthesis // Transactions on Electronic materials. – 2004. – Vol. 5, № 1. – P. 24 – 33.
8. Mofa N.N., Ketegenov T.A., Kassymbekova D.A., Chervyakova O.V., Mansurova R.M. Mechanochemistry of multifunctional sorbents on the basis of silicon dioxide // Fourth International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying. – Braunschweig, Germany, September 2003. – P. 118.
9. Мофа Н.Н., Кетегенов Т.А., Червякова О.В. Новый эффективный способ сбора разливов нефти на воде // Нефть и газ. – 2001. – №3. – С. 78 – 83.
10. Soh D., Ksandopulo G.I., Mofa N.N., Lan B., Ketegenov T.A. Reclaiming property of magnetic adsorbent for oil spill recovery and pollution control // Proceedings of the KIEEME Annual Autumn Conference. – 2001. – Vol. 14, № 1. – P. 296 – 299.