

УДК: 544.774.2665.613 544.032.76 544.723.5 544.722.132 546.284–31

НОВЫЕ ГИДРОФОБНЫЕ НЕФТЕСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОКСИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ

© 2024 г. Л. А. Полевой^а, Д. А. Санджиева^{б, с, *}, А. Е. Баранчиков^а, А. Д. Гайзуллин^б,
Б. В. Убушаева^{б, с}, В. К. Иванов^а, В. М. Бузник^{а, б}, А. Г. Дедов^{б, с}

^а Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^б Российский государственный университет нефти и газа, Москва, Россия

^с Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

* e-mail: delya_sand@mail.ru

Поступила в редакцию 03.12.2023 г.

После доработки 28.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

В ходе двухстадийного золь-гель процесса были синтезированы усовершенствованные гидрофобные кремнийоксидные аэрогели для сорбции нефти. Структура и состав полученных аэрогелей были изучены методами ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, растровой электронной микроскопии, термического анализа. Функциональные свойства были оценены путем исследования кинетики сорбции сырой тяжелой нефти, а также путем измерения нефтеемкости, влагоемкости и контактного угла смачивания. Показано, что использование различных соотношений алкоксидов в ходе синтеза дает возможность варьировать текстурные и сорбционные характеристики кремнийоксидных аэрогелей, обладающих низкой влагоемкостью (0–1 г/г) и высокой скоростью сорбции (максимальная сорбционная нефтеемкость 11,5 г/г достигается за 10 мин).

Ключевые слова: аэрогель метилтриметоксисилан сорбенты нефти гидрофобность

DOI: 10.31857/S0040357124010137, **EDN:** YWKWAR

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых сорбентов для эффективной борьбы с нефтяными разливами обращает наше внимание на особый класс материалов с высокими пористостью, удельной поверхностью и низкой плотностью – аэрогелям [1, 2]. Среди таких материалов аэрогели на основе диоксида кремния являются наиболее изученными [3–8]. Для них разработаны разнообразные и достаточно простые методы получения, а также существует широкий выбор коммерчески доступных реагентов. Сорбенты должны удовлетворять ряду требований, в том числе обладать высокой пористостью (> 90%), гидрофобностью ($\theta > 90^\circ$). Гидрофобность обеспечивают различные функциональные группы, как для успешного поглощения нефти, так и для того, чтобы их было легко собирать с поверхности и утилизировать. Кроме того, сорбенты должны обладать как можно меньшей влагоемкостью (< 1 г/г) [9].

Основным методом получения аэрогелей на основе диоксида кремния является гидролиз алкоксисиланов, в частности тетраэтоксисилана (ТЭОС) [8, 10, 11]. Использование различных алкоксисиланов [12, 13], а также варьирование

их концентраций в реакционной смеси позволяет настраивать свойства получаемых аэрогелей [14, 15]. Так, гидрофобность аэрогелей возможно повысить, если ввести в исходную реакционную смесь метилтриметоксисилан (МТМС) [16–18]. Молекула этого соединения содержит метильную группу, связанную непосредственно с атомом кремния и обеспечивающую гидрофобность будущего материала [14].

Среди многочисленных факторов, влияющих на структуру и свойства аэрогелей, таких как тип прекурсора, его концентрация, отношение алкоксисилан / вода, растворитель, температура, природа катализатора, одним из важнейших является соотношение различных алкоксисиланов в реакционной смеси, поскольку они вступают в реакции гидролиза и конденсации с разной скоростью при прочих равных условиях [14, 19]. В свою очередь, относительные скорости гидролиза и конденсации определяют состав поверхности и параметры пористой структуры, от которых напрямую зависит сорбционная емкость. Соотношение алкоксисиланов в реакционной смеси легко варьировать, в связи с чем представляет как фундаментальный, так и при-

кладной интерес изучение влияния соотношения алкоксидов кремния на структуру аэрогеля и его нефтеемкость.

В литературе встречается лишь небольшое число статей, в которых аэрогель, приготовленный с использованием метилтриметоксисилана, был применен для сорбции нефтепродуктов. Так, в работе [17] были получены сетчатые композиты на основе аэрогеля и полипропиленовых фильтров. Сорбционная емкость по дизельному топливу достигала 0,1 г/см², или 8 г/г. В работе [20] были синтезированы супергидрофобные аэрогели с использованием МТМС темплатным способом. Полученные аэрогели имели высокую удельную поверхность от 300 до 500 м²/г. Эти аэрогели были использованы для сорбции дизельного топлива. Сорбционная емкость составила 3,5 г/г. Путем варьирования мольных соотношений МТМС и ТЭОС получен аэрогель с удельной поверхностью 913 м²·г⁻¹ и пористостью 96%. Сорбционная емкость этого аэрогеля по гексану составила 6,48 г/г [21]. Приведенные величины сорбционной емкости низки, несмотря на высокие значения удельной поверхности, и сравнимы с сорбционной емкостью сорбентов на основе полимерных пен [22]. Вместе с тем сорбционная емкость сорбентов по отношению к нефти и нефтепродуктам существенно различается в связи с разным химическим составом нефти и нефтепродуктов [22] и, соответственно, отличающимися реологическими свойствами. Различия проявляются как в величине сорбционной емкости, так и в кинетике сорбции и природе лимитирующей стадии процесса сорбции.

Анализ литературных данных показывает, что работ, в которых аэрогель, полученный на основе МТМС, использовали бы для сорбции не нефтепродуктов, а сырой тяжелой нефти, практически нет. Большинство сорбентов малоэффективны в поглощении высоковязких жидкостей, поэтому особенно важна способность аэрогеля поглощать тяжелую нефть [9, 23, 24], представляющую повышенную опасность для окружающей среды [23]. Наконец, интерес представляют не только предельная сорбционная емкость, но и кинетика процесса сорбции нефти. Крайне важно провести ликвидацию аварийного разлива нефти (ЛАРН) в максимально короткие сроки, что требует от сорбента высокой начальной скорости сорбции и низкой скорости десорбции.

В данной работе был проведен поиск эффективных сорбентов нефти на основе гидрофобных ($\theta > 135^\circ$) аэрогелей, полученных с использованием МТМС, а также исследование влияния соотношения МТМС/ТЭОС в реакционной смеси на структуру аэрогелей и их сорбционную емкость.

Кроме того, была изучена кинетика сорбции с помощью различных моделей. Впервые гидрофобные аэрогели, полученные с использованием МТМС, были использованы для исследования сорбции сырой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез аэрогелей. В пластиковом стакане смешивали МТМС, ТЭОС, изопропиловый спирт, дистиллированную воду и HF в мольном отношении $x:1-x$: 6.2:3.09:0.056 соответственно, где $x = 1, 0.9, 0.8, 0.5, 0.2$. Полученные смеси перемешивали 60 мин на магнитной мешалке при 600 об/мин для предварительного гидролиза алкоксидов кремния и получения золя SiO₂. После этого доводили pH реакционных смесей до 11 добавлением 1.1 М водного раствора карбоната аммония. Полученный золь переносили в контейнер из полипропилена и выдерживали в течение 24 ч для остаривания гелей. Далее гели промывали изопропиловым спиртом 1 раз в день в течение 5 суток. Образцы были названы AX, где X = 100, 90, 80, 50, 20 — мольная доля МТМС в смеси алкоксидов кремния.

Для получения аэрогелей использовали сверхкритическую сушку в CO₂, которую проводили в установке, состоящей из насоса высокого давления для CO₂ Supercritical 24 (SSI, USA), стального реактора емкостью 50 мл и регулятора обратного давления BPR (Goregulator, Waters, USA). Лиогели промывали жидким CO₂ в течение 2 ч при температуре 20 °С и давлении 15 МПа, затем повышали температуру в реакторе до 50 °С и промывали образец сверхкритическим CO₂ (15 МПа) в течение 2–2.5 ч. Затем постепенно (в течение 30–40 мин) снижали давление в нагретом автоклаве до атмосферного.

Методы анализа. Анализ текстурных характеристик аэрогелей проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора Сорбтометр-М. Перед измерениями проводили дегазацию образцов исходных аэрогелей при 150 °С в течение 2 ч. Определение удельной поверхности образцов ($S_{\text{ВЕТ}}$) проводили с использованием модели Брунауэра-Эммета-Теллера по 5 точкам в диапазоне парциальных давлений азота P/P_0 0.05–0.25. Удельный объем пор определяли при парциальном давлении азота $P/P_0 = 0.97$. Расчет распределения пор по размерам проводили анализом десорбционных ветвей полных изотерм адсорбции-десорбции в диапазоне парциальных давлений азота 0.05–0.97 с использованием модели Доллимора-Хила в предположении о цилиндрической форме пор. Общий объем пор и объем макропор были рассчитаны по следующим формулам:

$$V_{tot} = \frac{1}{\rho_b} + \frac{1}{\rho_s}, V_{macro} = V_{tot} - V_{meso} - V_{micro},$$

V_{meso} находили из данных адсорбции азота,
 V_{micro} находили по t-кривым.

Морфологию поверхности полученных аэрогелей оценивали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием электронного микроскопа высокого разрешения Carl Zeiss NVision 40, оснащенного детектором Oxford Instruments X-MAX (80 мм²) при ускоряющем напряжении 1 кВ.

Скелетную плотность измеряли при помощи гелиевого пикнометра. Геометрическую плотность рассчитывали, измерив объем цилиндрического образца и массу образца.

Инфракрасные спектры порошков материалов получали на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ-2202 с помощью приставки диффузного отражения в смеси с KBr.

Термический анализ материалов проводили с помощью термоанализатора Derivatograph Q1500-D на воздухе в диапазоне 25–1000°C со скоростью нагрева 10°C/мин. В качестве образца сравнения для ДТА использовали оксид алюминия, отожженный предварительно при 1200°C.

Гидрофобность аэрогелей оценивали путем измерения контактного угла смачивания водой и водопоглощения (ГОСТ 33627–2015). Угол смачивания измеряли при помощи установки для измерения краевого угла Lonroy SDC-350 при нормальных условиях. Объем капли воды составлял 5 мкл. Обработку изображения проводили с помощью программы Contact angle measurement по 4 точкам.

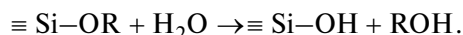
Нефтеемкость в статических и динамических условиях определяли по ГОСТ 33627–2015 (ASTM D726). Динамическую нефтеемкость оценивали визуально в баллах: 1 балл – нефть не сорбируется; 2 балла – нефть сорбируется в малом количестве; 3 балла – остаются капельки нефти в воде; 4 балла – остается радужная оболочка нефти; 5 баллов – радужная оболочка нефти отсутствует. Для проведения исследования использовали тяжелую нефть со следующими характеристиками: массовая доля воды – 0.1 мг/л, массовая доля хлористых солей – 22 мг/л, плотность при 15°C – 0.878 г/см³, плотность при 20°C – 0.874 г/см³, содержание парафинов – 5.0 мас.%, содержание серы – 1.54 мас.%. Нефть предоставлена АО «Газпромнефть-МНПЗ».

Для моделирования кинетики адсорбции нефти на аэрогелях использовали часто применяемые [25, 26] модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и экспоненциальную хемосорбционную модель. Пригодность использования кинетических моделей определяли путем

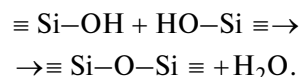
нелинейного регрессионного анализа и статистического анализа с определением коэффициентов Пирсона χ^2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе аэрогели были получены в ходе двухстадийного золь-гель процесса. На первом этапе происходит гидролиз по схеме:



На втором этапе идет конденсация по схеме



Использование фтороводородной кислоты сильно ускоряет гидролиз по сравнению с другими кислотами [27], благодаря чему сокращается общее время получения аэрогеля.

В известной методике [28] получали аэрогели из МТМС, растворенного в изопропиловом спирте, при этом концентрация МТМС в реакционной смеси довольно велика (2.33 моль/л). Аэрогель, полученный по данной методике, сорбировал незначительное количество нефти (2 г/г). Мы предположили, что причиной низкой нефтеемкости является небольшой объем пор. Самым простым способом увеличить объем пор является увеличение объема растворителя, т. е. уменьшение концентрации гелирующегося вещества (МТМС). Чтобы увеличить сорбционную емкость аэрогелей, мы провели поисковую работу для определения минимальной концентрации МТМС в реакционной смеси, при которой можно получить гель. В результате нашли, что таковой является концентрация 1.05 моль/л МТМС. Полученный при этой концентрации аэрогель показал в 3 раза большую нефтеемкость, чем полученный нами ранее (6 г/г). После определения необходимой концентрации алкоксида варьировали соотношение МТМС/ТЭОС. Применение ТЭОС, в отличие от МТМС, позволяет получать частицы большего размера, так как образующиеся олигомеры содержат на поверхности Si-OH- и Si-OC₂H₅-группы, в отличие от Si-CH₃, способные участвовать в реакции конденсации и дальнейшем росте частиц. В свою очередь, частицы большего размера образуют и большего размера поры, подходящие для сорбции длинноцепочечных молекул углеводородов и асфальтенов.

На рис. 1 представлено влияние содержания МТМС в реакционной смеси на продолжительность гелеобразования. Наблюдается увеличение времени гелеобразования с 1 мин для лиогелей А20 до более чем 6 ч для лиогелей, приготовленных с использованием только МТМС (А100).

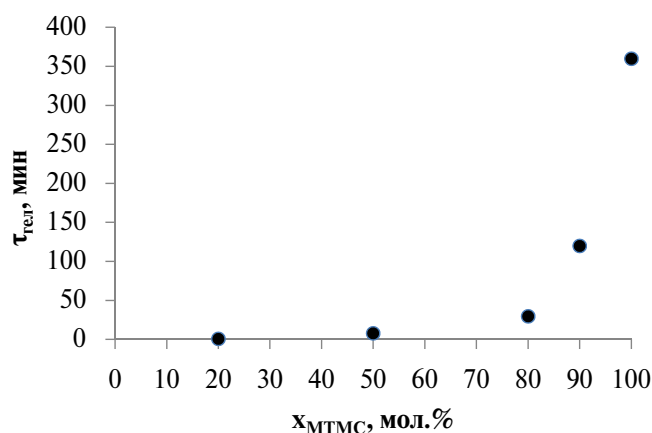


Рис. 1. Зависимость продолжительности гелирования от содержания МТМС в смеси алкоксисиланов.

Увеличение продолжительности гелирования характерно для лиогелей подобного состава [3] и объясняется тем, что скорость гидролиза ТЭОС выше, чем у МТМС (до 30 раз) [19].

Для определения состава полученных аэрогелей был проведен термический анализ и анализ методом ИК-спектроскопии. На рис. 2 представлены данные термогравиметрического и дифференциального термического анализа (ТГ-ДТА) для образцов А100 (а) и А50 (б). Потеря массы, наблюдаемая до температуры 200°C, обусловлена удалением физически адсорбированной воды и остатков растворителя. Образец А100 потерял лишь 2% массы, в то время как образец А50 – 4% массы, что связано с большим содержанием силанольных групп, с которыми могут связываться полярные молекулы воды и спирта. Присутствие таких групп характерно для кремнийоксидных аэрогелей [29]. Потеря массы в обоих образцах, наблюдаемая при температуре около 300, 400 и 500°C, сопровождается выраженными экзотермическими эффектами, соответствует разложению поверхностных органических групп, таких как группы Si-OCH_3 , $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$ и Si-CH_3 соответственно [29]. Таким образом, полученные нами материалы содержат небольшое количество воды и большое количество алкокси- и метильных групп на поверхности. Присутствие алкокси-групп связано с неполнотой протекания процесса гидролиза, вызванного особенностями его механизма [19].

Для определения наличия функциональных групп Si-CH_3 (а также Si-OCH_3), обуславливающих гидрофобные свойства аэрогелей [24], был проведен анализ методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры полученных аэрогелей практически идентичны (рис. 3).

Полосы поглощения при 1100, 800 и 470 см^{-1} обусловлены колебаниями Si-O в сетке Si-O-Si и характерны для аэрогелей на основе диоксида

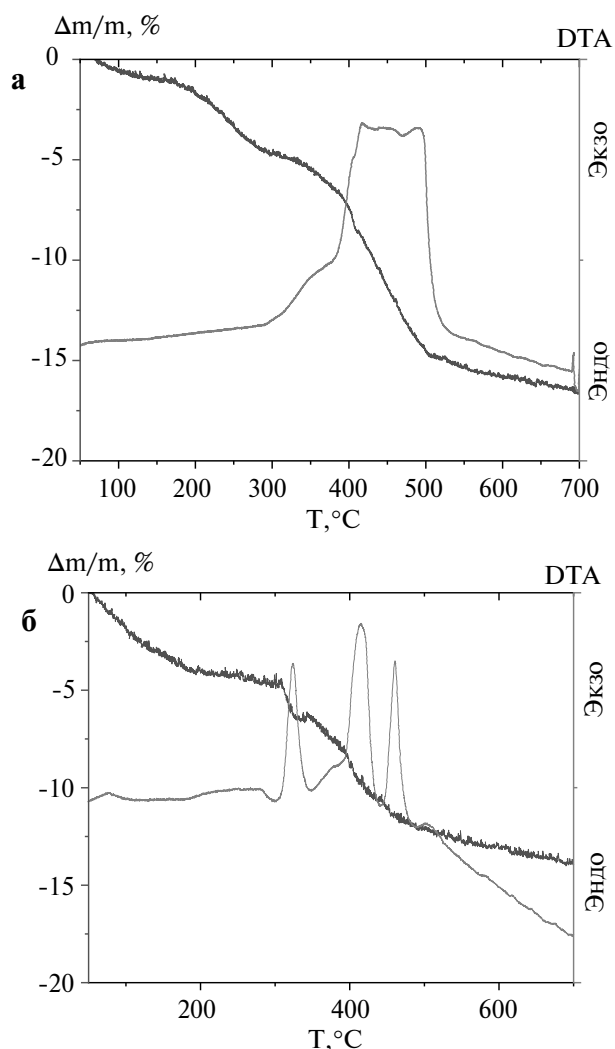


Рис. 2. Данные термического анализа для образцов: а – А100, б – А50.

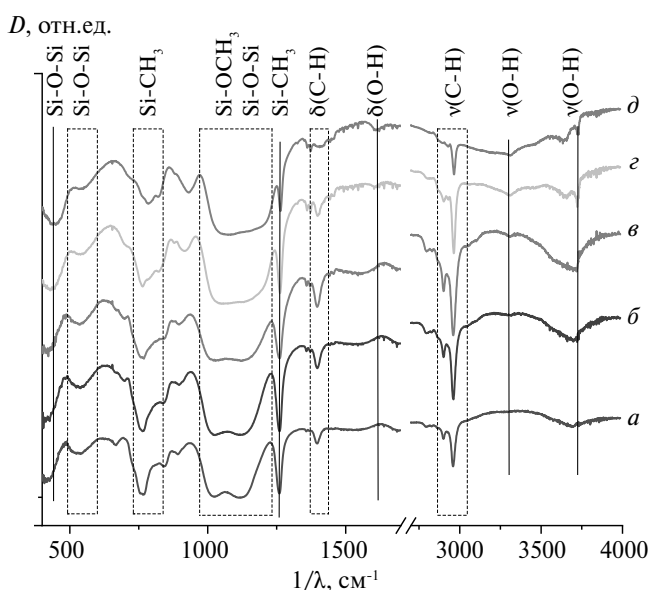


Рис. 3. ИК-спектры аэрогелей а – А100, б – А90, в – А80, г – А50, д – А20.

кремния [29]. Широкие полосы при 3450 и при 1630 см^{-1} обусловлены валентными и деформационными колебаниями гидроксильных групп и связаны, в том числе с наличием адсорбированной воды на поверхности аэрогелей. В области 1050 и 1150 см^{-1} присутствуют полосы как Si-O, так и Si-O-C, разделить которые затруднительно. Полосы в спектрах всех образцов около 1260 и 790 см^{-1} относятся к поглощению групп Si-CH₃ [30]. Поглощение в области валентных (2850–2980 см^{-1}) и деформационных (1400 см^{-1}) колебаний C-H также характерно для всех образцов. Для образца A20, в отличие от других, наблюдается незначительное поглощение при 3450 и 1630 см^{-1} , означающее более высокое содержание OH-групп в этом образце, что может способствовать адсорбции воды этим материалом. Увеличение содержания МТМС в реакционной смеси приводит к увеличению интенсивности полос поглощения в спектрах при 2977, 2849 (C-H), 1400 (C-H), 1260 и 790 (Si-CH₃) см^{-1} , характерному для аэрогелей, полученных на основе МТМС [29]. Таким образом, полученные аэрогели содержат метильные и метокси-группы, незначительное количество силанольных групп.

Гидрофобность поверхности материала оценивали путем измерения угла смачивания водой θ_p . Все изученные аэрогели являются гидрофобными с $\theta_p > 90^\circ$ (табл. 1).

Таблица 1. Величина контактного угла смачивания водой аэрогелей и их влагоемкость

Аэрогель	θ_p	W, г/г
A100	$137 \pm 1^\circ$	0
A90	$135 \pm 1^\circ$	0
A80	$134 \pm 1^\circ$	0.005 ± 0.001
A50	$135 \pm 1^\circ$	0.008 ± 0.001
A20	$132 \pm 1^\circ$	1.185 ± 0.001

Величина контактного угла смачивания практически постоянна и не зависит от содержания МТМС. Ранее сообщали [3], что гидрофобные аэрогели, полученные из ТЭОС и триметилэтоксисилана, при низком содержании триметилэтоксисилана показывают величину контактного угла в 112° , при высоком содержании — 136° ; в другой работе угол смачивания пленки, полученной из МТМС и ТМОС, увеличивался от 135° до 155° при увеличении доли МТМС с 25 до 100% [29]. Такое несоответствие литературных данных и полученных нами, вероятно, связано с наличием иных факторов, определяющих гидрофобность, помимо химического состава поверхности материала.

Гидрофобность твердых поверхностей зависит от двух факторов — химического состава и микроструктуры [31]. Чтобы оценить вклад второго фактора (пористости f), уместно использование модели, описывающей гетерогенное смачивание [32]:

$$\cos\theta_p = f\cos\theta_0 + f - 1.$$

Принимая, что на гидрофобной гладкой поверхности полиметилсилоксанов угол смачивания θ_0 составляет около 111° [33], а f около 0,95 (среднее значение из табл. 2) (типичное значение для аэрогелей на основе МТМС [29]), можно рассчитать значение угла смачивания θ_p — 167° , что значительно отличается от измеренного — 135° . Следовательно, обычная модель гетерогенного смачивания не подходит и следует использовать обобщенную модель гетерогенного смачивания:

$$\cos\theta_p = f r \cos\theta_0 + f - 1,$$

в которой есть еще один параметр — фактор шероховатости r [34]. Подставляя экспериментально найденные f и θ_p , находим $r > 2.2$ для всех синтезированных нами аэрогелей. Поскольку r намного выше 1, значит, шероховатость поверхности — обязательный для рассмотрения фактор, определяющий показанную выше высокую гидрофобность аэрогелей с малым содержанием групп Si-CH₃ (A20 и A50). Таким образом, большой вклад в гидрофобность поверхности синтезированных нами аэрогелей вносит шероховатость поверхности [32]. Шероховатость же определяется микроструктурой или морфологией, а она приблизительно одна и та же для всех синтезированных аэрогелей (рис. 4).

Интересно отметить, что образец A20 имеет высокое значение θ_0 (табл. 1), но при этом заметно впитывает воду. Для кремнийоксидных аэрогелей, гидрофобизированных методом силилирования, измерение гидрофобных свойств может показать разные результаты для поверхности (методом контактного угла) и для объемного материала (измерение водопоглощения) [29]. Материалы с высокой величиной угла смачивания могут характеризоваться высокой влагоемкостью [35–37]. Как видно из табл. 1, все аэрогели, синтезированные нами, за исключением A20, проявляют гидрофобные свойства как в объеме, так и на поверхности вещества.

Как было указано выше, решающим фактором, влияющим на гидрофобность, является микроструктура твердофазного материала, поэтому необходимо изучить пористую структуру аэрогелей. Основным методом для этого является низкотемпературная адсорбция азота.

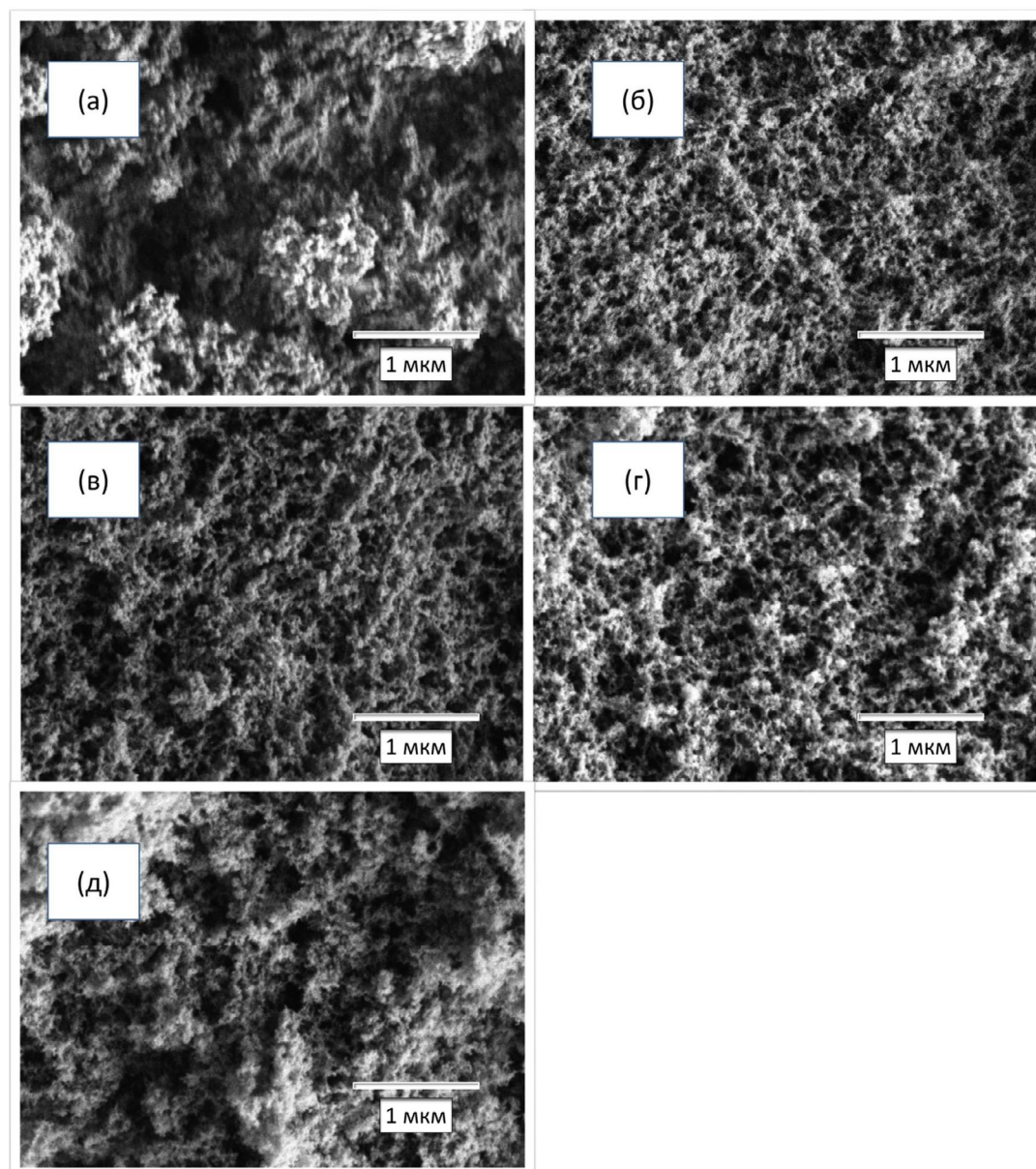


Рис. 4. Данные растровой электронной микроскопии аэрогелей: а – А100, б – А90, в – А80, г – А50, д – А20.

На рис. 5 и 6 приведены результаты анализа синтезированных аэрогелей методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Полные изотермы адсорбции-десорбции азота относятся к типу IV по классификации IUPAC, характерному для мезопористых материалов. Ранее полученные по похожей методике аэрогели демонстрировали изотерму адсорбции азота того же типа [28, 38]. Отметим, что парциальное давление азота, при котором смыкаются адсорбционная и десорбционная ветви гистерезиса, превышает 0.5 для каждого образца, что указывает на присутствие в образцах мезопор достаточно большого размера. Форма гистерезиса характерна для материалов с щелевидными мезопорами, поэтому уместно использовать модель Доллимора-Хилла. Она

позволила построить для полученных аэрогелей распределения пор по размерам (рис. 6). Из рис. 6 следует, что для всех образцов (кроме, разве что А100) распределения являются бимодальными, на них присутствуют максимум в области малых размеров (< 5 нм), а также широкий максимум в области 10–15 нм, относящейся к мезопорам. Бимодальность распределения в кремнийоксидных материалах способствует большей сорбционной емкости в отношении, например бензола и толуола, так как в небольших порах (2 нм) существует большой адсорбционный потенциал, а довольно широкие (15 нм) мезопоры обеспечивают доступ к ним [39]. Результаты расчета некоторых текстурных параметров аэрогелей представлены в табл. 2.

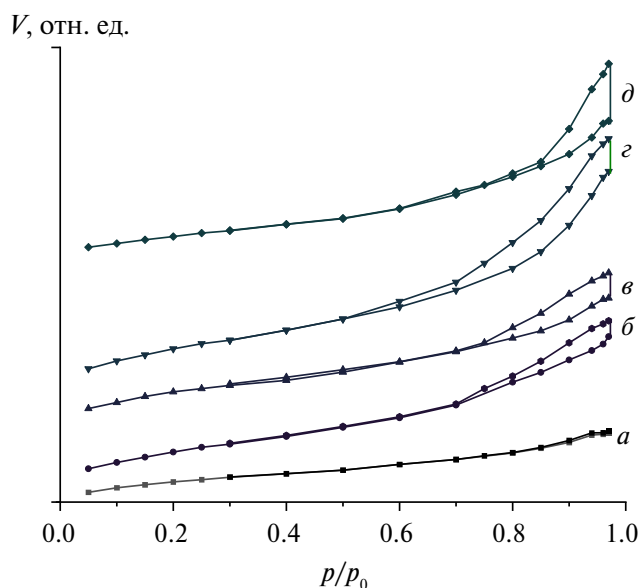


Рис. 5. Изотермы адсорбции азота аэрогелей: а – А100, б – А90, в – А80, г – А50, д – А20.

Из данных низкотемпературной адсорбции азота следует, что зависимость удельной поверхности $S_{\text{БЭТ}}$, пористости f и других параметров от X содержания МТМС проходят через экстремум. Наибольшая пористость, удельная поверхность, объем мезопор, макропор, характерны для аэрогеля А50. Аналогичные зависимости обнаружили Ваг и др. [29]. В их работе аэрогели, полученные из МТМС и ТМОС, имели максимальную удельную поверхность ($1000 \text{ м}^2/\text{г}$) и пористость (96%) при соотношении МТМС: ТМОС 1:1. Возможная причина такой зависимости в следующем. Гидролиз и конденсация МТМС приводит к образованию частиц, чья поверхность покрыта неполярными CH_3 -группами [27]. Это замедляет дальнейший рост таких частиц. Соответственно, использование МТМС приводит к преобладанию в растворе частиц меньшего размера, а значит, большей удельной поверхности. С другой стороны, при гидролизе МТМС образует три, а не четыре силоксановые связи. Это приводит к образованию менее разветвленных полимеров, из-за чего структура геля становится менее развитой, удельная поверхность уменьшается [10] (табл. 2). Сумма этих противоположно направленных трендов приводит к экстремальной зависимости удельной поверхности, пористости и объема пор от соотношения МТМС/ТЭОС.

Дополнительную качественную информацию о микроструктуре дает растровая электронная микроскопия аэрогелей. Результаты РЭМ (рис. 4) в целом соответствуют данным низкотемпературной адсорбции азота и указывают на мезопористую структуру полученных материалов. Аэрогели, приготовленные в присутствии ТЭОС, содержат заметное количество мезопор. Все пред-

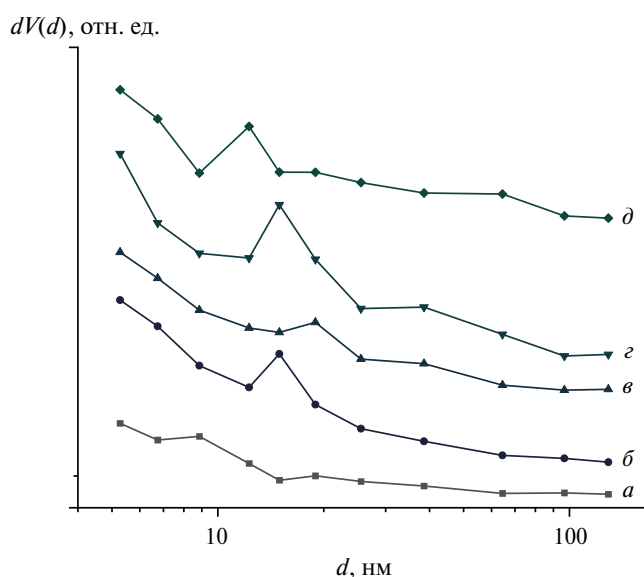


Рис. 6. Распределения по размерам пор аэрогелей: а – А100, б – А90, в – А80, г – А50, д – А20.

ставленные образцы характеризуются наличием макропор размером $0.1\text{--}1 \text{ мкм}$.

Таблица 2. Текстульные характеристики аэрогелей и их нефтеемкость

	А100	А90	А80	А50	А20
$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	533	710	725	890	512
$V_{\text{meso}}, \text{ см}^3/\text{г}$	0.52	1.0	0.88	1.45	0.98
$V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{г}$	0.09	0.06	0.01	0	0
$V_{\text{macro}}, \text{ см}^3/\text{г}$	7.97	8.41	9.70	12.33	10.97
$V_{\text{tot}}, \text{ см}^3/\text{г}$	8.58	9.47	10.59	13.78	11.95
$d_a, \text{ нм}$	8.0	10.8	8.2	13.9	12.8
$\rho_s, \text{ г}/\text{см}^3$	1.95	1.89	1.93	1.99	1.83
$\rho_b, \text{ г}/\text{см}^3$	0.11	0.1	0.09	0.07	0.08
$f, \%$	94	95	95	96	95
$q_{\text{max}}, \text{ г}/\text{г}$	5.6	5.8	5.4	11.5	9.1
$Y, \text{ балл}$	2	3	3	4	3

Судя по данным из табл. 2, кандидатом на лучшие сорбционные свойства является аэрогель А50, имеющий самые высокие значения общего объема пор и удельной поверхности.

Чтобы проверить это предположение, мы изучили сорбцию нефти приготовленными аэрогелями. Величины предельной нефтеемкости приведены в табл. 2. Действительно, именно А50 показывает наибольшую нефтеемкость. Для определения причин, обусловивших наибольшую нефтеемкость данного материала, были построены зависимости величины сорбционной емкости от объема разных видов пор. Эти данные

представлены на рис. 7. Видно, что существует сильная корреляция ($R^2 > 0.9$) между нефтеемкостью и макропористостью, слабая корреляция ($R^2 > 0.6$) между объемом мезопор и нефтеемкостью и отсутствие корреляции ($R^2 < 0.05$) между микропористостью и нефтеемкостью. Аналогичные результаты получили Кацуноори и соавт. при изучении влияния пористой структуры на сорбцию бензола и толуола на микро- и мезопористых кремнийоксидных сорбентах [39]. Таким образом, наибольшее значение среди всех разновидностей пор в сорбенте имеют макропоры, которые позволяют сорбироваться высоковязким жидкостям типа нефти и моторного масла. Причина большого объема макропор в полученных нами образцах — большой объем растворителя в полученных лиогелях.

Наибольшую нефтеемкость показали образцы A20 и A50. Образец A20 заметно впитывал воду (табл. 1) и, следовательно, не удовлетворял требованиям, предъявляемым к сорбентам для ЛАРН (см. введение). Поэтому для дальнейших экспериментов был выбран аэрогель A50.

Для ликвидации разливов нефти важна не только величина сорбционной емкости, но и другие сорбционные свойства, в особенности начальная скорость сорбции, поэтому мы изучили кинетику сорбции нефти. Результаты приведены на рис. 8. Кроме экспериментальных данных (а) на рис. 8 изображены аппроксимация полученной зависимости тремя моделями: моделями псевдо-первого (б), псевдо-второго порядка (в) и хемосорбционной экспоненциальной модели (г).

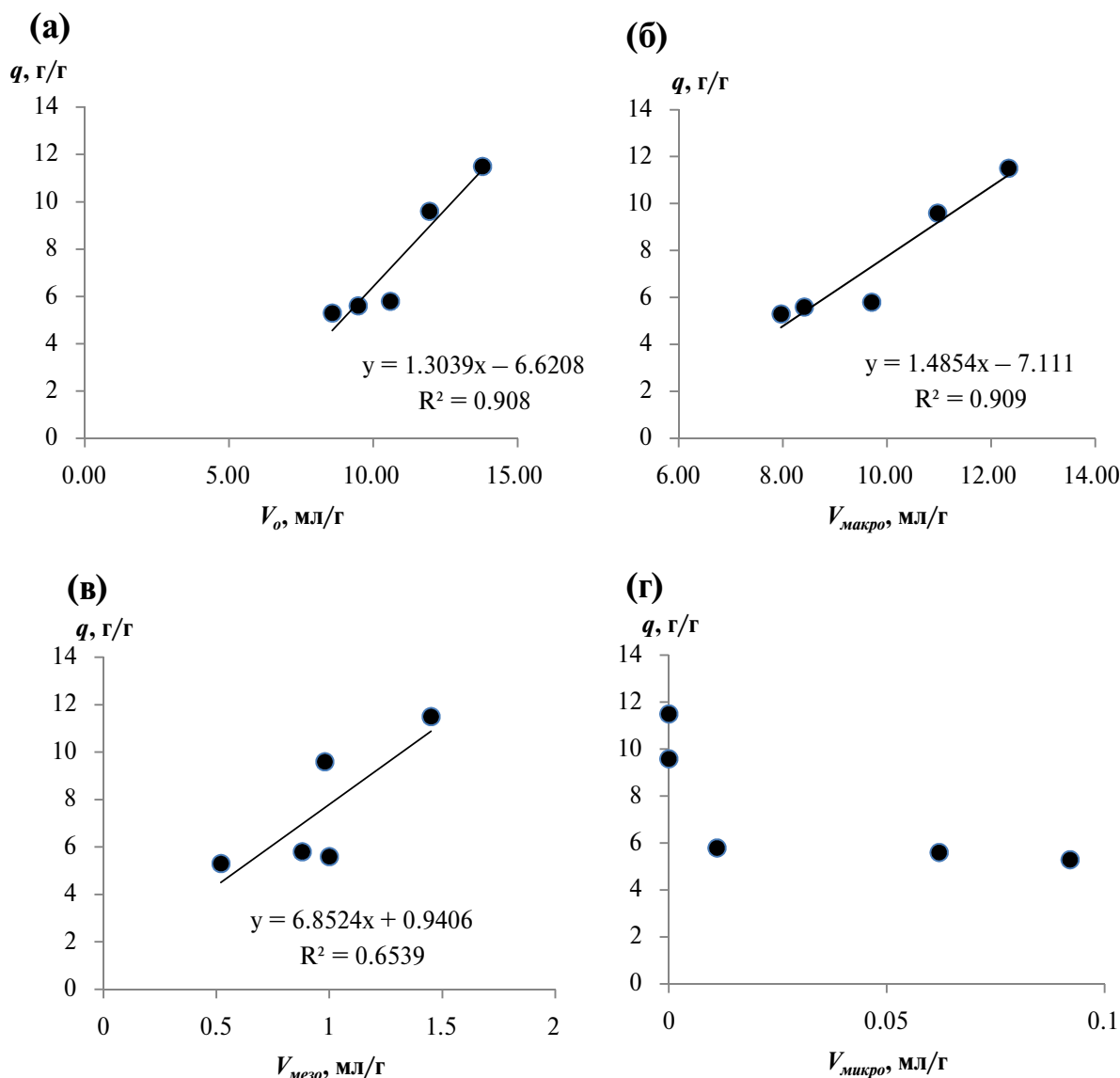


Рис. 7. Корреляция между нефтеемкостью и а — общим объемом пор, б — объемом макропор, в — объемом мезопор, г — объемом микропор аэрогелей.

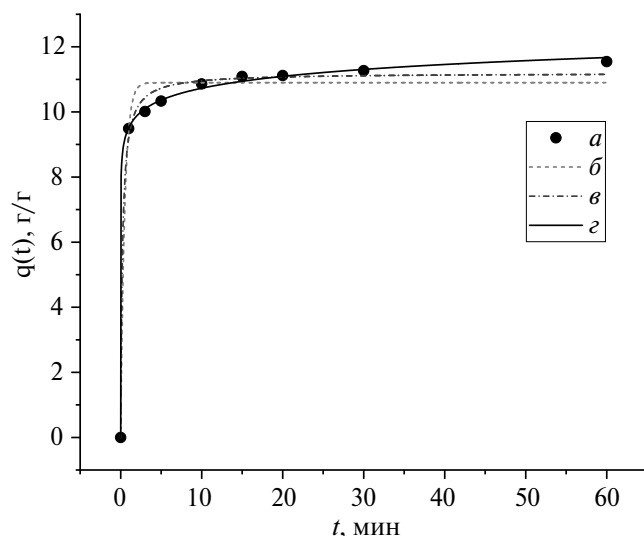


Рис. 8. Кинетика сорбции нефти аэрогелем A50.

Как легко видеть, образец A50 отличается очень высокой скоростью адсорбции сырой нефти: уже через 1 мин сорбируется примерно 9.5 г/г нефти. Обычно используемые сорбенты поглощают сопоставимое количество нефти лишь через 30–60 мин [22, 24, 40]. Это значение примерно в 10 раз выше значения, полученного на схожем по составу материале — макропористых силиконовых пенах с углеродными нанотрубками [41]. А уже через 10 мин нефтеемкость почти достигает максимального значения q_e 11.5 г/г, что превышает предельную величину сорбции нефти в супергидрофобных аэрогелях SiO_2 , армированных полиакрилонитриловым волокном (9.6 г/г) [42], в макропористых силиконовых пенах (1.6 г/г) [41]. Из этого следует, что полученные нами аэрогели могут успешно применяться для ЛАРН.

Как легко видеть, наилучшим образом сорбция тяжелой сырой нефти аэрогелем A50 описывается хемосорбционной экспоненциальной моделью ($\chi^2 = 0.009$). Этот результат показывает, что наиболее вероятной лимитирующей стадией про-

цесса сорбции нефти является ее хемосорбция, что типично для многих сорбентов в отношении сырой нефти. В обзоре [40] обобщены результаты изучения сорбции сырой нефти с поверхности воды различными сорбентами и сказано, что большинство сорбентов демонстрируют кинетику сорбции псевдо-второго порядка, в основе которой лежит предположение о хемосорбции как лимитирующей стадии процесса [43]. Из литературных данных известно, что большую роль в хемосорбции нефти играют асфальтены [44], которые всегда присутствуют в тяжелой сырой нефти. Химическая сорбция нефти, по литературным данным, происходит за счет неван-дер-ваальсовых взаимодействий: главным образом между асфальтенами и силанольными группами за счет водородных связей [45], водородной связи между π -системой аренов и силанольными группами [39], а также специфического взаимодействия между алканами и кислотными центрами Льюиса [46].

Обращает на себя внимание очень высокая начальная скорость сорбции нефти на полученном нами аэрогеле (табл. 3) в 3.75×10^7 г/г мин⁻¹; в работах [41, 47] эта величина составила 300–500 г/г мин⁻¹, то есть на 5 порядков меньше. Константа скорости псевдovторого порядка k_2 также превышает константу скорости сорбции сырой нефти для похожего по структуре материала (силиконовая пена) на 4 порядка [41].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и охарактеризованы усовершенствованные гидрофобные кремнийоксидные аэрогели для сорбции сырой тяжелой нефти. Наиболее перспективным оказался образец с мольным соотношением МТМС/ТЭОС 1:1 (образец A50), обладающий открытой пористой структурой и показавший нефтеемкость в статических условиях 11,5 г/г.

Таким образом, улучшение текстурных и сорбционных характеристик кремнийоксид-

Таблица 3. Параметры кинетических моделей

Модель	Параметры	Уравнение
Псевдо-первого порядка	$k_1 = 2.01 \text{ мин}^{-1}$ $q_e = 10.90 \text{ г/г}$ $\chi^2 = 0.244$	$q = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
Псевдо-второго порядка	$k_2 = 0.14 \text{ г/г мин}^{-1}$ $q_e = 11.19 \text{ г/г}$ $\chi^2 = 0.088$	$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$
Хемосорбционная	$\alpha = 3.75 \times 10^7 \text{ г/г мин}^{-1}$ $\beta = 1.90 \text{ г/г}$ $\chi^2 = 0.009$	$q = \frac{\ln(\alpha \beta t + 1)}{\beta}$

ных аэрогелей путем варьирования мольных соотношений МТМС и ТЭОС дает возможность получить новые сорбционные материалы с потенциалом применения в очистке водной поверхности от нефти и нефтепродуктов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–00410, <https://rscf.ru/project/22-13-00410/>.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, а также Голиковой М. В. за помощь в синтезе материалов и подготовке рукописи.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

d	диаметр поры, нм
D	коэффициент поглощения, отн. ед.
DTA	сигнал ДТА
dV(d)	доля объема пор данного диаметра, отн. ед.
f	пористость, %
k	константа скорости сорбции, мин ⁻¹ или г/г мин ⁻¹
P/P ₀	парциальное давление азота
q	количество сорбированной нефти, г/г
г	безразмерный фактор шероховатости
S	удельная поверхность, м ² /г
t	время, мин
T	температура, °C
V	объем пор, см ³ /г
W	влагоемкость, г/г
X	содержание метилтриметоксисилана в смеси алкоксисиланов реакционной смеси, мол. %
Y	динамическая нефтеемкость, балл
α	начальная скорость сорбции в хемосорбционной модели, г/г
β	константа скорости десорбции, г/г
Δm/m	потеря массы, %
θ	угол смачивания, °
λ	длина волны, см
ρ	плотность, г/см ³

ИНДЕКСЫ

0	на плоской поверхности
1	псевдо-первого порядка
2	псевдо-второго порядка
a	среднее значение
b	объемная или кажущаяся
BET	по модели Брунауэра-Эммета-Теллера
e	вычисленное равновесное значение
macro	макропор

max	максимальное значение
meso	мезопор
micro	микропор
p	на шероховатой пористой поверхности
s	скелетная или истинная
tot	суммарное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pirzada T., Ashrafi Z., Xie W. et al. Cellulose silica hybrid nanofiber aerogels: from sol–gel electrospun nanofibers to multifunctional aerogels. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 5.
2. Babiarczyk B., Lewandowski D., Kierzek K. et al. Mechanical Properties of Silica Aerogels Controlled by Synthesis Parameters // *J. Non. Cryst. Solids* 2023. V. 606. P. 122171.
3. Venkateswara Rao A., Kalesh R.R., Amalnerkar D.P. et al. Synthesis and characterization of hydrophobic TMES/TEOS based silica aerogels // *J. Porous Mater.* 2003. V. 10. № 1. P. 23.
4. Błaszczyszński T., Ślosarczyk A., Morawski M. Synthesis of Silica Aerogel by supercritical drying method // *Procedia Eng.* 2013. V. 57. P. 200.
5. Hüsing N., Schwertfeger F., Tappert W. et al. Influence of supercritical drying fluid on structure and properties of organically modified silica aerogels // *J. Non. Cryst. Solids* 1995. V. 186. P. 37.
6. Maleki H., Durães L., Portugal A. An Overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies // *J. Non. Cryst. Solids* 2014. V. 385. P. 55.
7. Yu H., Liang X., Wang J. et al. Preparation and characterization of hydrophobic silica aerogel sphere products by co-precursor method // *Solid State Sci.* 2015. V. 48. P. 155.
8. Hüsing N., Schubert U. Aerogels-airy materials: chemistry, structure, and properties. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998. V. 37. № 1–2. P. 22.
9. Negreiros A.C.S.V. de, Lins I.D., Maior C.B.S. et al. Oil spills characteristics, detection, and recovery methods: a systematic risk-based view // *J. Loss Prev. Process Ind.* 2022. V. 80. P. 104912.
10. Pierre A.C., Pajonk G.M. Chemistry of aerogels and their applications // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. № 11. P. 4243.
11. Ahmad S., Ahmad S., Sheikh J.N. Silica centered aerogels as advanced functional material and their applications: a review // *J. Non. Cryst. Solids* 2023. V. 611. P.
12. Issa A.A., El-Azazy M., Luyt A.S. Kinetics of alkoxy silanes hydrolysis: an empirical approach // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 17624.
13. Issa A.A., Luyt A.S. Kinetics of alkoxy silanes and organoalkoxy silanes polymerization: a review // *Polymers (Basel)*. 2019. V. 11. № 3.
14. Sinkó K. Influence of chemical conditions on the nanoporous structure of silicate aerogels // *Materials (Basel)*. 2010. V. 3. № 1. P. 704.
15. Harreld J.H., Ebina T., Tsubo N. et al. Manipulation of pore size distributions in silica and ormosil gels dried under ambient pressure conditions // *J. Non. Cryst. Solids* 2002. V. 298. № 2–3. P. 241.

16. Sert Çok S., Koç F., Dudás Z. et al. The methyl functionality of monolithic silica xerogels synthesized via the co-gelation approach combined with surface silylation // *Gels* 2022. V. 9. № 1. P. 33.
17. Nowak B., Bonora M., Gac J.M. Modification of polypropylene fibrous filters with MTMS-based aerogel for improvement of oil mist separation properties – experimental and theoretical study // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 3. P. 107852.
18. Li Z., Cheng X., He S. et al. Preparation of ambient pressure dried MTMS/TEOS co-precursor silica aerogel by adjusting NH_4OH concentration // *Mater. Lett.* 2014. V. 129. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.024>
19. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-Gel Science*. Elsevier, 1990.
20. Lin Y.-F., Hsu S.-H. Solvent-resistant CTAB-modified polymethylsilsesquioxane aerogels for organic solvent and oil adsorption // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 485. P. 152.
21. Yao C., Dong X., Gao G. et al. Microstructure and adsorption properties of MTMS/TEOS co-precursor silica aerogels dried at ambient pressure // *J. Non. Cryst. Solids* 2021. V. 562. P. 120778.
22. Martins L.S., Zanini N.C., Maia L.S. et al. Crude oil and S500 diesel removal from seawater by polyurethane composites reinforced with palm fiber residues // *Chemosphere*. 2021. V. 267. 129288.
23. Wang Z., An C., Lee K. et al. Factors influencing the fate of oil spilled on shorelines: a review // *Environ. Chem. Lett.* 2021. V. 19. № 2. P. 1611.
24. Zamparas M., Tzivrás D., Dracopoulos V. et al. Application of sorbents for oil spill cleanup focusing on natural-based modified materials: a review // *Molecules* 2020. V. 25. № 19. P. 4522.
25. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // *Sep. Purif. Methods* 2000. V. 29. № 2. P. 189
26. Крижановская О. О., Синяева Л.А., Карпов С.И. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными кремнийсодержащими материалами // *Сорбционные и хроматографические процессы* 2014. Т. 5. № 15. С. 784.
27. Brinker C.J. Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure // *J. Non. Cryst. Solids* 1988. V. 100. № 1–3. P. 31.
28. Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N. et al. Elastic aerogels based on methyltrimethoxysilane: the effect of a supercritical medium on structurally sensitive properties // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 4. P. 549 [Лермонтов С.А., Сипягина Н.А., Малкова А.Н. et al. Эластичные аэрогели на основе метилтриметоксисилана: влияние сверхкритической среды на структурно-чувствительные свойства // *Журнал неорг. химии* 2015. Т. 60. № 4. С. 549.]
29. Wagh P.B., Ingale S.V., Gupta S.C. Comparison of hydrophobicity studies of silica aerogels using contact angle measurements with water drop method and adsorbed water content measurements made by Karl Fischer's titration method // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2010. V. 55. № 1. P. 73.
30. Tanaka T. The infrared spectra of methoxy-, methyl-methoxy- and methoxy endblocked dimethyl-poly-siloxanes // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1958. V. 31. № 6. P. 762.
31. Latthe S.S., Hirashima H., Rao A.V. TEOS based water repellent silica films obtained by a co-precursor sol-gel method // *Smart Mater. Struct.* 2009. V. 18. № 9. P. 095017.
32. Yorov K.E., Khodan A.N., Baranchikov A.E. et al. Superhydrophobic and luminescent highly porous nanostructured alumina monoliths modified with tris(8-hydroxyquinolino)aluminium // *Microp. Mesop. Mater.* 2020. V. 293. P. 109804.
33. Bryk P., Korczyński E., Szymański G.S. et al. // *Materials (Basel)*. 2020. V. 13. № 7. P. 1554. <https://doi.org/10.3390/ma13071554>
34. Prorokova N.P., Kumeeva T.Y., Kholodkov I.V. et al. Control of the Hydrophobic Properties of Polyester Fabric Coatings Deposited Using Polytetrafluoroethylene Telomers and Silica Nanoparticles // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. № 5. P. 872. [Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Холодков И.В. и др. Управление гидрофобными свойствами покрытий из полиэфирной ткани, нанесенных с использованием политетрафторэтиленовых теломеров и наночастиц оксида кремния // *Теорет. основы хим. техн.* 2022. Т. 56. № 5. С. 872.]
35. Barthlott W., Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces // *Planta* 1997. V. 202. № 1. P. 1.
36. Zhang J., Kwok D.Y. Contact line and contact angle dynamics in superhydrophobic channels // *Langmuir* 2006. V. 22. № 11. P. 4998.
37. Bartolo D., Bouamrine F., Verneuil É. et al. Bouncing or sticky droplets: impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces // *Europhys. Lett.* 2006. V. 74. № 2. P. 299.
38. Yorov, K.E., Sipyagina, N.A., Malkova, A.N. et al. Methyl-tert-butyl ether as a new solvent for the preparation of SiO_2 – TiO_2 binary aerogels. *Inorg Mater* 2016. V. 52. № 2. P. 197 [Ёров Х.Э., Сипягина Н.А., Малкова А.Н. et al. Метил-трет-бутиловый эфир как новый растворитель для получения бинарных аэрогелей SiO_2 – TiO_2 // *Неорганические материалы* 2016. Т. 52. № 2. С. 197.]
39. Kosuge K., Kubo S., Kikukawa N. et al. Effect of Pore Structure in Mesoporous Silicas on VOC Dynamic Adsorption/Desorption Performance // *Langmuir* 2007. V. 23. № 6. P. 3095.
40. Emenike E.C., Adeleke J., Iwuozor K.O. et al. Adsorption of crude oil from aqueous solution: a review // *J. Water Process Eng.* 2022. V. 50. № November. P. 103330.
41. Piperopoulos E., Calabrese L., Mastronardo E. et al. Assessment of sorption kinetics of carbon nanotube-based composite foams for oil recovery application // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. № 14. P. 1.
42. Shi M., Tang C., Yang X. et al. Superhydrophobic silica aerogels reinforced with polyacrylonitrile fibers for adsorbing oil from water and oil mixtures // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 7. P. 4039.
43. Mishra L., Paul K.K., Jena S. Adsorption isotherm, kinetics and optimization study by box behnken design on

- removal of phenol from coke wastewater using banana peel (*Musa* sp.) biosorbent // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. № 6. P. 1189. [Мишра Л., Пол К.К., Джена С. Исследование изотермы адсорбции, кинетики и оптимизации с помощью конструкции Бокса-Бенкена для удаления фенола из сточных вод коксохимического производства с использованием биосорбента из банановой кожуры (*Musa* sp.) // *Теорет. основы хим. технологии.* 2022. Т. 56. № 6. С. 1189].
44. Ilyin S., Arinina M., Polyakova M. et al. Asphaltenes in heavy crude oil: designation, precipitation, solutions, and effects on viscosity // *J. Pet. Sci. Eng.* 2016. V. 147. P. 211.
45. Yang Z., Fang S., Duan M. et al. Chemisorption mechanism of crude oil on soil surface // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 386. P. 121991.
46. Chrétien S., Metiu H. Acid–base interaction and its role in alkane dissociative chemisorption on oxide surfaces // *J. Phys. Chem. C* 2014. V. 118. № 47. P. 27336.
47. Blaquera A.L.M., Herrera M.U., Manalo R.D. et al. Oil adsorption kinetics of calcium stearate-coated kapok fibers // *Polymers (Basel)*. 2023. V. 15. № 2. P. 452.