

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА СОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

Разработан метод анализа изменения состояния поверхности сорбента в зависимости от времени сорбции нефтепродуктов из водных растворов для разного гранулометрического состава исходного сорбента с помощью когерентного рассеянного рентгеновского излучения. Приведены теоретические основы и экспериментальные оценки изменений угла когерентно рассеянных фотонов от поверхности сорбента.

Получено, что угол когерентного рассеяния фотонов зависит от класса крупности сорбента. В процессе сорбции происходит изменение структуры поверхности, что приводит к изменению угла рассеяния. Таким образом, зная угол рассеянного излучения, можно определить и тип поверхности любого пористого сорбента, а также оценить степень заполнения поверхности сорбирующим веществом.

A method to analyze changes in condition of the sorbing agent surfaces is developed depending on time of petroleum product sorption from water solutions for different sizes of initial sorbing agents with the help of coherent scattered X-radiation. The paper gives theoretical basis and results of experimental estimation of changes in reflex angles of scattered photon reflected from the surface of the sorbing agents.

It is established, that the angle of the photon coherent dispersion depends on the size of the sorbing agent. During the sorbing process there is a change in the surface structure that results in dispersion angle changes. Thus, knowing the angle of the scattered radiation, it is possible to define the surface type of any porous sorbing agent as well as to estimate the degree of surface filling with the sorbing substance.

По данным Госкомэкологии РФ ежегодный сброс неочищенных сточных вод составляет почти третью часть от общего сброса. Но долю предприятий нефтегазового комплекса приходится примерно 10 % от общего сброса, и хотя указанные объекты не являются мощными источниками загрязнения водной среды, тем не менее, находясь почти во всех регионах России, они прямо или косвенно могут оказывать воздействие на поверхностные и подземные воды [2].

Для разработки методов очистки вод от нефти и нефтепродуктов необходима аналитическая база высокой точности, так как требуется определять ничтожные количества нефти и ее продуктов в загрязненных водах. (Общее содержание нефтепродуктов в пригодной для использования воде составляет для объектов рыбохозяйственного водопользования 0,05 мг/л.)

Для очистки сточных вод, зараженных органическими компонентами (нефтью, нефтепродуктами, поверхностно-активными веществами (ПАВ)) применяется метод сорбции на природном сорбенте – железо-марганцевых конкрециях (ЖМК). Для выяснения механизма проводились исследования по сорбции ПАВ из растворов в статическом режиме. Для выявления физического механизма сорбции разработан метод анализа изменения состояния поверхности сорбента в зависимости от его гранулометрического состава и сорбционной способности с помощью когерентного рассеянного рентгеновского излучения.

Длина волны λ рентгеновского излучения, генерируемого трубкой с серебряным анодом, обуславливает эффективное когерентное рассеяние неровностями поверхности. Угол однократно рассеянных фотонов

на неровности с размером a определяется согласно формуле

$$\Theta_1 = \lambda/a. \quad (1)$$

После рассеяния на N расположенных на поверхности рассеивателях угол отклонения от начального направления фотонов с длиной волны λ_{Ag} составит

$$\Theta_N = \Theta_1 N^{1/2}. \quad (2)$$

Угол Θ_N может достигать заметной величины для ее уверенной регистрации в случае большой концентрации рассеивателей [1].

Рассмотрим механизм рассеяния фотонов от поверхности с шероховатостью a зерна размером R_0 . Проходя через электронную оболочку атома, фотон может изменять свое направление – рассеиваться. При когерентном рассеянии энергия фотона не меняется. При рассеянии на веществе падающее излучение может интерферировать только с когерентной составляющей рассеянного излучения. Интенсивность когерентно рассеянного излучения зависит не только от химического состава, но и от кристаллической структуры и гранулометрического состава частиц [3].

Материал сорбента помещался в измерительную кювету и облучался первичным потоком фотонов ($U_{\text{уск}} = 40$ кВ, $I = 100$ мкА, анод – Ag). Расстояние от анода до исследуемой пробы составляет 3 мм и постоянно на протяжении всего эксперимента. С помощью сканирующего рентгеновского спектрометра «Спектроскан-У» снимался спектр в диапазоне длин волн λ от 1000 до 2300 мÅ.

Измерение интенсивности когерентно рассеянных фотонов проводилось на длине волны аналитической линии K_α серебра во втором порядке отражения кристалла-анализатора LiF с межплоскостным расстоянием $d_0 = 2000$ мÅ. Угол Бреггов, соответствующий длине волны рассеянного фотона, для данной аналитической линии при отражении от идеальной поверхности Θ_0 равен $16,172^\circ$. При когерентном рассеянии от неровной (шероховатой) поверхности угол рассеяния меняется на величину $\Delta\Theta$,

равную $(\Theta_0 - \Theta)$, где Θ – зарегистрированный с помощью кристалла-анализатора интерференционный максимум.

Определяя углы через длины волн по закону Вульфа – Бреггов, получим

$$\Delta\Theta = \arcsin(\lambda_0/d_0) - \arcsin(\lambda/d_0). \quad (3)$$

Знак $\Delta\Theta$ указывает на тип рассеивателей: при $\Delta\Theta > 0$ кривизна поверхности положительная (поверхность выпуклая), при $\Delta\Theta < 0$ кривизна поверхности отрицательная (поверхность вогнутая).

Кроме рассеянного поверхностью излучения, также контролировались интенсивности аналитических линий K_α железа и марганца для оценки дисперсии их распределения в поверхностном слое ЖМК различного гранулометрического состава (рис.1).

Были исследованы ЖМК десяти классов крупности. Измерения рассеянного излучения проводились от проб каждого класса не менее 31 раза. Определяли интенсивности аналитических линий K_α серебра, железа и марганца и рассчитывали средние значения угла рассеяния. Результаты представлены в таблице.

Результаты исследований

R зерен, мм	Абсолютный угол рассеяния, град	$\Delta\Theta$ от Θ_{AgK_α}	I_{Ag} , имп/с	I_{Fe} , имп/с	I_{Mn} , имп/с
0,63	15,653	0,493	200	80600	39458
0,5	15,818	0,328	230	81200	40158
0,4	15,954	0,192	279	83000	41956
0,35	16,025	0,121	296	85400	42589
0,3	16,084	0,062	270	86000	45158
0,25	16,140	0,006	244	89472	47062
0,2	16,205	-0,059	225	93100	49058
0,15	16,244	-0,098	183	98756	50146
0,1	16,285	-0,139	150	102568	52147
0,071	16,332	-0,186	124	107416	53147

Для фотонов, рассеянных от поверхности ЖМК разного гранулометрического состава, прослеживается линейная зависимость изменения угла рассеяния от крупности частиц сорбента (рис.2). Зависимость абсолютного отклонения этой величины от угла Бреггов для различных классов крупности показана на рис.3.

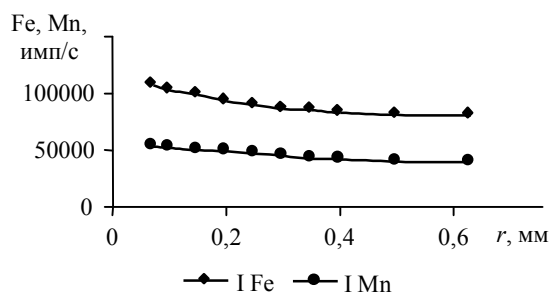


Рис.1. Дисперсия железа и марганца на поверхности ЖМК

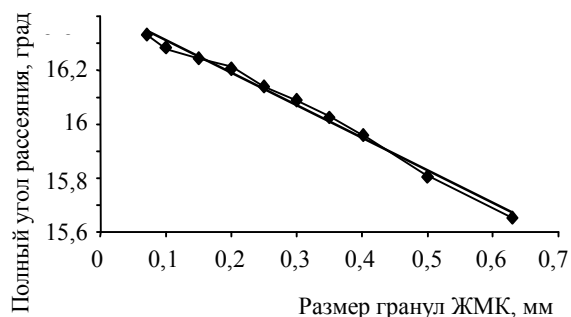


Рис.2. Зависимость угла рассеяния от размера частиц

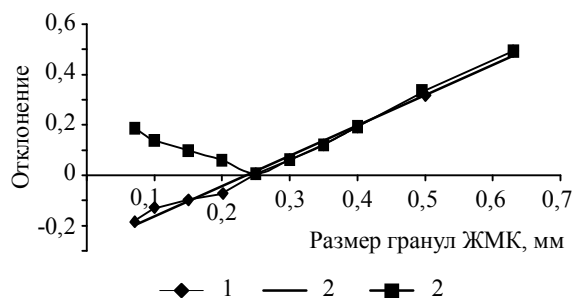


Рис.3. Изменение углов Бреггов в зависимости от гранулометрического состава
1 – абсолютное отклонение; 2 – линейный (абсолютное отклонение); 3 – модуль отклонения

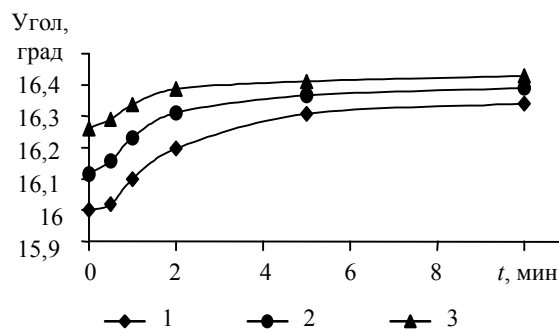


Рис.4. Изменение углов Бреггов в результате сорбции
1 – $R = 0,35$; 2 – $R = 0,25$; 3 – $R = 0,1$

В процессе сорбции происходит заполнение поверхности, и, следовательно, изменение ее структуры, что наглядно показывает сканирование по углам Бреггов. Кинетика сорбции оценивалась по увеличению углов Бреггов (рис.4).

Таким образом, зная интенсивность и угол рассеянного излучения, можно определить размер рассеивателя и тип поверхности любого пористого сорбента определенного гранулометрического состава до и после сорбции, а также оценить степень

заполнения поверхности сорбирующим веществом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Артемов В.А.* Об ослаблении рентгеновского излучения ультрадисперсными средами // Письма в ЖТФ. 1997. Т.23. № 6. С.5-8.
2. *Бухгалтер Э.Б.* Экология нефтегазового комплекса / Э.Б.Бухгалтер, И.А.Голубева, О.П.Лыков. М.: Нефть и газ, 2003. Т.1. 415 с.
3. *Лосев Н.Ф.* Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н.Ф.Лосев, А.Н.Смагунова. М.: Химия, 1982. 206 с.

Научный руководитель д.т.н. проф. *И.Н.Белоглазов*