

ДИАТОМИТЫ ПЕНЗЕНСКОЙ ОБЛАСТИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ УНИВЕРСАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ ДЛЯ НУЖД ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Борисков Д.Е., Блинохватов А.А.

В статье была предпринята попытка проанализировать возможность применения диатомитов в качестве универсальных адсорбентов при очистке воды. Использование диатомитов без предварительной обработки или модификации практически не приводит к умягчению жесткой воды. Наилучшие результаты были достигнуты в результатах со щелочной активацией. В случае кислотной активации необходима дополнительная промывка диатомита для удаления ионов кальция и магния с поверхностей макро- и мезопор сорбента.

Ключевые слова: диатомиты, сорбент, щелочная активация, умягчение воды, адсорбент.

Введение

В Пензенской области в 2007 году в восточной части Никольского района было выявлено два крупных месторождения диатомитов (Ахматовское и Холеневское), общие запасы которых составляют около 6,3 млн. м³ [1].

Диатомит – это горная порода, которая состоит из останков диатомовых водорослей. Ещё может встречаться под названиями кизельгур или горная мука. Диатомит относится к дисперсным кремнеземам и представляет собой осадочную породу, состоящую из окаменелых остатков панцирей диатомовых водорослей. Исходя из особенностей химического состава и строения кристаллов диатомиты способны удалять из водных сред ионы тяжелых металлов, в частности, ионы Zn²⁺ и Cu²⁺.

В зависимости от концентрации кристаллов диатомит может быть пищевым или промышленным [7-9]. По внешнему виду – это обычный порошок, серого или жёлтого цвета. Уникальным является состав вещества, основным компонентом которого является кремний. Кроме этого в состав диатомита входят магний, железо, бор, марганец, кальций, медь, титан.

Сфера применения горной муки довольно широка. Во-первых, он нашел широкое применение в качестве абсорбента для очистки масел и газов. В силу своей пористой структуры диатомит хорошо поглощает коллоидные вещества. В пищевой промышленности диатомит достаточно широко применяется для фильтрации жидких пищевых продуктов: сахарного сиропа, масла, молока, спиртных напитков, воды. При этом диатомит позволяет добиться высокой степени очистки без изменения вкусовых качеств продукта.

Так как обработанный диатомит хорошо сорбирует влагу, он используется для обеспечения долговременной сохранности сухих продуктов [3-5].

Была предпринята попытка проанализировать возможность применения диатомитов указанных месторождений в качестве универсальных адсорбентов при очистке воды [5].

Химический состав диатомитов Пензенской области близок к составу диатомитов Инзенского месторождения Ульяновской области (Инзенский диатомитовый комбинат) [2] и характеризуется следующим соотношением основных компонентов (в %):

SiO₂ (оксид кремния) – 75,96-79,88;

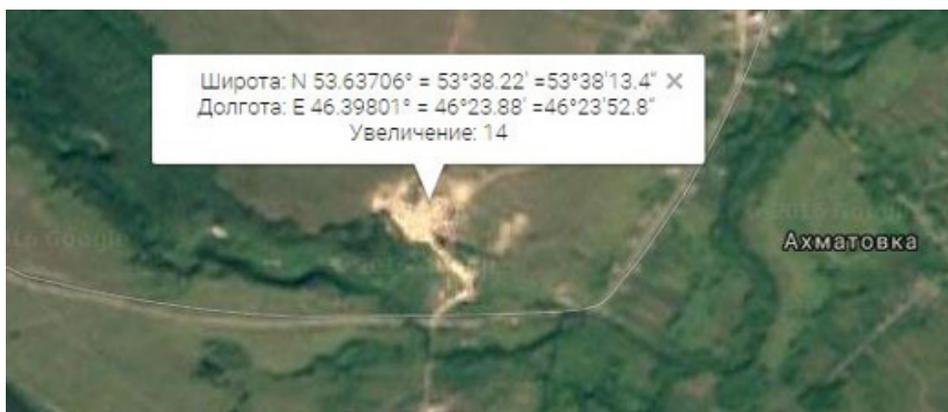


Рис. 1. Ахматовское месторождение диатомитов

Al₂O₃ (оксид алюминия) – 1,65-8,85;
 Fe₂O₃ (оксид железа+3) – 3,60-7,40;
 прочие примеси – 8,48-11,84.

Удельная поверхность природного диатомита, как правило, невысока (15-35 м²/г), что не позволяет ему быть эффективным сорбентом растворенных веществ [6, 7]. Поэтому для увеличения удельной поверхности и улучшения поверхностных характеристик необходимо существенное модифицирование диатомита. С целью обеспечения требуемых технологических свойств, таких как высокая активность, большая адсорбционная емкость, направленная селективность, природные адсорбенты модифицируют. Различают следующие основные виды модификации природных адсорбентов:

- термическая активация;
- механическая активация;
- химическая активация.

Химическую активацию подразделяют на следующие основные виды: содовая активация; солевая активация; щелочная активация; кислотная активация [6].

Содовая и солевая активация осуществляется обработкой 5% - раствором Na₂CO₃ или раствором NaCl, как правило, используется для улучшения степени дисперсности и пористости адсорбента. Щелочная активация. Обработка едкой щелочью значительно изменяет внутреннюю структуру пор глинистого минерала, в результате чего происходит увеличение поверхности и изменение суммарного объема пор минерала. Наибольшее распространение получила кислотная активация адсорбентов, при которой наблюдается растворение значительной части оксидов (CaO, MgO, Na₂O, FeO, Fe₂O₃, Al₂O₃ и др.), увеличение размера пор, изменение химической природы поверхности, появление Н-формы сорбентов. Как правило, кислотную активацию диатомовых земель проводят серной кислотой 20%- концентрации в течение 4-6 часов. Обработка серной кислотой наиболее глубоко воздействует на состав и структуру диатомита. Микроструктура трансформируется на наноуровне. Наблюдается увеличение количества мелкодисперсных частиц. Становится доступной для изучения значительная часть обломков панцирей микрофлоры и фауны, которые менее подвержены кислотному воздействию [6, 7].

Изучено влияние модифицирования 1 Н серной кислотой в течение 1 ч на адсорбционную способность диатомита по отношению к ионам кальция. Было обнаружено, что содержание ионов кальция после адсорбции превышает их концентрацию до адсорбции в модельном эксперименте, что однозначно доказывает вымывание кальция и магния из глубинных структур диатомита и увеличения концентрации на поверхности. Более приемлемые результаты были обнаружены в ходе щелочной активации природного сорбента 16% раствором гидроксида натрия в течение 1 часа [8].

Объекты и методы исследований

Измельченный и просеянный диатомит массой 5,00 г залили в трехкратной повторности 1% раствором CaCl₂ объемом 20 мл до достижения адсорбционного равновесия в течении 1 часа. Часть полученного раствора, имитирующего жесткую воду, проанализировали комплексонометрическим методом в присутствии индикатора хромогена черного в аммиачном буферном растворе. Титровали раствором Трилона Б с концентрацией 0,1 экв/л до достижения синего цвета в присутствии свидетеля. Объем титранта, ушедшего на титрование: (V) = 2,2 2,3 мл.

Результаты и их обсуждение

Рассчитываем жёсткость воды

$$Ж = \frac{C \times V \times 1000}{V_{H_2O}} = \frac{0,1 \times 2,3 \times 1000}{10} = 23$$

градуса жесткости.

После 1 часа контакта модифицированного щелочью диатомита с раствором хлорида кальция взвесь отфильтровали через бумажный складчатый фильтр «Белая лента» до достижения визуальной прозрачности раствора. Из колб взяли по 10 мл отфильтрованного раствора и оттитровали аналогичным способом. Объемы титранта были равны (V)=1,1; 1,1; 1,2 мл. Средняя жесткость воды была соответственно 11,3 градусов жесткости, что значительно меньше исходной концентрации ионов кальция в растворе. При проведении эксперимента с немодифицированным диатомитом жесткость пропущенного через адсорбент модельного раствора колебалась в интервале от 11,8 до 14 градусов жесткости.

Выводы

На основании полученных данных можно заключить, что использование диатомитов без предварительной обработки или модификации практически не приводит к умягчению жесткой воды. Для увеличения сорбционной емкости необходима дополнительная обработка по замещению Ca, Mg – поглощающего комплекса на ионы водорода или щелочных металлов, или термическая обработка. Наилучшие результаты были достигнуты в результатах со щелочной активацией. В случае кислотной активации необходима дополнительная промывка диатомита для удаления ионов кальция и магния с поверхностей макро- и мезопор сорбента.

Таким образом уникальные свойства диатомита позволяют применять его для дополнительной очистки воды для нужд пищевой промышленности. Исходя из области применения, требуется определенная активация, а сами диатомиты Пензенской области нуждаются в дальнейшем изучении.

Список литературы

- [1] Министерство промышленности, транспорта и инновационной политики Пензенской области [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://prom.pnzreg.ru/>.
- [2] Способы модификации природных сорбентов для рафинации растительных масел / Д.Р. Шарафиев, Г.И. Касымова, А.И. Хацринов, Н.В. Усманов // Аллея Науки. 2017. Т. 4. № 15. С. 158–167.
- [3] Hossam Elden Galal Morsy Mohamed Bakr. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applying. Asian Journal of Materials Science 2 (3): 121-136, 2010.
- [4] Барчуков В.В., Сумароков М.Ю., Бузаева М.В., Климов Е.С. Физико-химическое модифицирование отходов производства диатомового кирпича для использования в качестве сорбционного материала. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, том 16, №4(3), 2014.
- [5] Бузаева М.В., Письменко В.Т., Климов Е.С. Очистка поверхностных вод с помощью природных сорбентов // Естественные и технические науки. 2010. № 1. С. 115–116.
- [6] Лихарева О.Б., Иванов М.Г., Матерн А.И. Повышение сорбционной емкости опоки термическим и химическим модифицированием // Химия в интересах устойчивого развития. Т 16. 2008. С. 415–420.
- [7] Машкова, С.А. Получение и исследование адсорбционных свойств модифицированных природных сорбентов / С.А. Машкова, Р.И. Разов и др. // Химия и химическая технология. 2005. Т. 48, вып. 5. С. 112 – 114.
- [8] Романова О.А., Бузаева М.В., Климов Е.С. Химически модифицированный диатомит для очистки сточных вод от нефтепродуктов. Материалы VIII научной Международной конференции «Экология и рациональное природопользование». – Египет. Шарм Эль Шейх, 2009 // Успехи современного естествознания. 2009. №3. С. 52 – 52.

DIATOMITES OF THE PENZA REGION AND THEIR USE AS UNIVERSAL SORBENTS IN WATER PURIFICATION FOR FOOD INDUSTRY NEEDS

Boriskov D.E., Blinokhvatov A.A.

In the article an attempt was made to analyze the possibility of using diatomites as universal adsorbents in water purification. The use of diatomites without pretreatment or modification practically does not lead to softening of hard water. The best results were achieved in the results with alkaline activation. In the case of acid activation, additional washing up of diatomite is necessary to remove calcium and magnesium ions from the surfaces of macro- and mesopores of the sorbent.

Keywords: diatomites, sorbent, alkaline activation, water softening, adsorbent.

References

- [1] Ministerstvo promyshlennosti, transporta i innovatsionnoi politiki Penzenskoi oblasti [Elektronnyi resurs]. Rezhim dostupa: <http://prom.pnzreg.ru/>.
- [2] Sposoby modifikatsii prirodnykh sorbentov dlya rafinatsii rastitel'nykh masel / D.R. Sharafiev, G.I. Kasymova, A.I. Khatsrinov, N.V. Usmanov // Alleya Nauki. 2017. T. 4. No. 15. pp. 158–167.
- [3] Hossam Elden Galal Morsy Mohamed Bakr. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applying. Asian Journal of Materials Science 2 (3): 121-136, 2010.
- [4] Barchukov V.V., Sumarokov M.Yu., Buzaeva M.V., Klimov E.S. Fiziko-khimicheskoe modifitsirovaniye otkhodov proizvodstva diatomovogo kirpicha dlya ispol'zovaniya v kachestve sorbtsionnogo materiala. // Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk, tom 16, No.4(3), 2014.
- [5] Buzaeva M.V., Pis'menko V.T., Klimov E.S. Ochistka poverkhnostnykh vod s pomoshch'yu prirodnykh sorbentov // Estestvennyye i tekhnicheskie nauki. 2010. No. 1. pp. 115–116.
- [6] Likhareva O.B., Ivanov M.G., Matern A.I. Povyshenie sorbtsionnoi emkosti opoki termicheskimi i khimicheskimi modifitsirovaniyami // Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya. T 16. 2008. pp. 415–420.
- [7] Mashkova, S.A. Poluchenie i issledovanie adsorbtsionnykh svoystv modifitsirovannykh prirodnykh sorbentov / S.A. Mashkova, R.I. Razov i dr. // Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2005. T. 48, vyp. 5. pp. 112 – 114.
- [8] Romanova O.A., Buzaeva M.V., Klimov E.S. Khimicheski modifitsirovannyi diatomit dlya ochistki stochnykh vod ot nefteproduktov. Materialy VIII nauchnoi Mezhdunarodnoi konferentsii «Ekologiya i ratsional'noe prirodoopol'zovanie». – Egipt. Sharm El' Sheikh, 2009 // Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2009. No.3. pp. 52 – 52.