

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ENVIRONMENTAL PROTECTION

УДК 544.726

Влияние типа модификации диатомита на его сорбционную способность

Борисков Д.Е., Кузьмин А.А., Комарова Н.А., Давыдова М.А.

Аннотация. Исследованы процессы физико-химического модифицирования диатомита Ахматовского месторождения Пензенской области. Построены изотермы адсорбции, получены количественные характеристики величин адсорбции ионов меди на поверхности модифицированных и немодифицированных сорбентов.

Ключевые слова: аморфный кремнезем, модифицирование, адсорбент, очистка, сточные воды.

Для цитирования: Борисков Д.Е., Кузьмин А.А., Комарова Н.А., Давыдова М.А. Влияние типа модификации диатомита на его сорбционную способность // Инновационная техника и технология. 2019. № 3 (20). С. 68–74.

The influence of type of modification of diatomite in its sorption capacity

Boriskov D.E., Kuzmin A.A., Komarova N.A., Davydova M.A.

Abstract. The processes of physico-chemical modification of diatomite Akhmatovskoe deposits of the Penza region. Adsorption isotherms was constructed; quantitative characteristics of copper ion adsorption values on the surface of modified and unmodified sorbents was obtained.

Keywords: amorphous silica, modification, adsorbent, purification, wastewater.

For citation: Boriskov D.E., Kuzmin A.A., Komarova N.A., Davydova M.A. The influence of type of modification of diatomite in its sorption capacity. Innovative Machinery and Technology. 2019. No.3 (20). pp. 68–74. (In Russ.).

Введение

Не секрет, что за последние несколько десятилетий гидросфера нашей планеты испытывает жесточайший пресс со стороны человека, который осознано или нет вносит все новые порции загрязнителей. В следствие этого существует актуальная задача по очистке загрязненных поверхностных водоемов и сточных вод и на сегодняшний день одна из прогрессивных технологий - адсорбционная. В последнее время диатомиты привлекли к себе внимание химиков, специализирующихся в области адсорбционных нанотехнологий. [12,13,14]. Поскольку диатомиты представляют собой отложения панцирей микроскопических диатомовых водорослей, обладающие такими физическими характеристиками, как высокая проницаемость и пористость, малый размер частиц, низкая теплопроводность и плотность, а также большая площадь поверхности, то они могут обладать высокой адсорбционной активностью [10-14]. С точки зрения химии скелет

диатомовой водоросли представляет собой весьма интересное образование. Он состоит из аморфного, коллоидного кремнезема, который образовался за счет нестабильностей при диффузионном осаждении. Аморфный характер кремнезема в диатомите заметно отличает его от обычного кремнезема. Так, диатомит значительно легче и полнее растворяется в щелочах. [7].

В Российской Федерации диатомиты морских платформенных бассейнов палеоген-неогенового возраста выявлены в Поволжье (Инзенское, Атемарское и др.) и Зауралье (Ирбитское). В одном только из российских месторождений – Инзенском (Ульяновская область), мощность диатомита по оценкам специалистов достигает 50-60 м. Объемная масса его составляет 0.65 - 0.7 г/см³, пористость 50-60%. Состав диатомита следующий: опаловых раковин диатомей –75.5%, глинистого материала – 22%, обломочного – 2.5%. [1] В начале двухтысячных годов в Пензенской области в Никольском района было выявлено два достаточно крупных месторождения

диатомитов Ахматовское и Холневское), общие запасы которых составляют около 6,3 млн. т [2], поэтому представляется интересным изучение адсорбционных свойств указанных минералов в качестве адсорбционных материалов. [6, 12].

Целью работы являлось изучение влияния типа модификации природного диатомита на его сорбционные свойства по отношению к тяжелым металлам на примере ионов меди.

В связи с этим были поставлены следующие задачи: провести модификацию диатомита различными способами; построить изотермы адсорбции ионов меди на модифицированном и немодифицированном диатомите при непродолжительном (1 час) и длительном времени (24 часа) адсорбента с адсорбатом; по результатам эксперимента сделать вывод о выборе типа модификации для достижения максимальной адсорбции.

Объекты и методы исследований

В качестве объекта исследований был выбран диатомит Ахматовского месторождения Пензен-

ской области, химический состав диатомита (%), полученный методом ИК- спектрометрии имел следующие значения: SiO₂–82,4, Al₂O₃–2,7 Fe₂O₃–1,8, CaO – 1,88, MgO – 0,91, прочие примеси – 9,1%. Помимо кремнезема в состав диатомита входят кристаллы солей Ca, Na, Fe, Al, органические вещества (до 9%). Кремнеземистая составляющая диатомита представлена в основном аморфной фазой с присутствием кристаллической фазы в виде β-кварца. [12] Исходя из литературных данных природные диатомиты обладают достаточно высокой сорбционной способностью, однако изменение и модификация поверхностных слоев может существенно увеличить сорбционную емкость. [9, 10, 11]

Модификация диатомита проводилась по следующим методикам: измельченный и просеянный диатомит массой 100 г. заливали в трехкратной повторности избыточным количеством (до 1 литра) 1 N HCl (кислотная активация); 1 N NaOH (щелочная активация) и перемешивали смеси механической мешалкой с частотой 800 оборотов/мин. в течение 1 часа. Время активации 1 час было выбрано исходя из методик, приведенных в работах по из-

Таблица 1 – Адсорбция на диатомите Cu⁺², масса адсорбента = 0,002 кг, Vp-ра =0,1 л

Тип модификации диатомита	C ₀ (мг/л)	1 час	1 час	24 часа	24 часа
		C ₁ (мг/л)	A (мг/кг)	C ₁ (мг/л)	A (мг/кг)
1. «Щелочной» «ОН»	0,067	0,012	2,75	0,001	3,345
2. «Кислотный» «Н»	0,067	0,010	2,86	0,000	3,347
3. «Термический» «Т»	0,067	0,021	2,3	0,000	3,35
4. «Природный» «N»	0,067	0,009	2,87	0,000	3,35
1. «Щелочной»	0,275	0,009	13,325	0,000	13,748
2. «Кислотный»	0,275	0,009	13,285	0,000	13,745
3. «Термический»	0,275	0,015	13	0,000	13,745
4. «Природный»	0,275	0,167	5,4	0,000	13,744
1. «Щелочной»	5	0,303	234,85	0,007	249,67
2. «Кислотный»	5	0,005	249,73	0,000	249,998
3. «Термический»	5	0,616	219,23	0,000	249,979
4. «Природный»	5	0,078	246,09	0,002	249,922
1. «Щелочной»	10	0,756	462,18	0,024	498,79
2. «Кислотный»	10	0,008	499,64	0,001	499,95
3. «Термический»	10	4,442	277,92	0,045	497,75
4. «Природный»	10	1,532	432,38	0,030	498,53
1. «Щелочной»	25	2,92	1104	0,428	1228,6
2. «Кислотный»	25	2,52	1124	0,238	1238,1
3. «Термический»	25	22,6	120	8,81	809,5
4. «Природный»	25	13,12	594	0,75	1212,5
1. «Щелочной»	50	7,588	2120,6	1,46	2427
2. «Кислотный»	50	20,292	1485,4	1,44	2428
3. «Термический»	50	46,092	195,4	8,81	2059
4. «Природный»	50	49,251	37,45	5,93	2203
1. «Щелочной»	112,7	21,52	4559	5,17	5376,5
2. «Кислотный»	112,7	69,05	2182,6	1,66	5552
3. «Термический»	112,7	107,55	257,5	24,59	4433,5
4. «Природный»	112,7	132,55	185	22,14	4528,1

учению Инзенского диатомита Ульяновской области. По мнению авторов, это оптимальное время контактирования природного диатомита с модифицирующим раствором. [9, 10, 11, 12, 13] По истечении указанного времени образцы промывались дистиллированной водой, нейтрализовались до pH примерно равным 7, высушивались при комнатной температуре, до состояния воздушно-сухого вещества. [3–5].

Термическая активация проводилась путем нагрева природного просеянного и промытого диатомита в муфельной печи в течение 3 часов при температуре 440–460 °С. Цвет термически модифицированного диатомита становился оранжево-бурым в отличие от исходного светло серого. [11, 12]

Стандартные растворы иона меди (+2) готовились на основе $Cu(NO_3)_2$ марки ХЧ, содержание ионов меди в стандартных растворах было 0,067, 0,275, 5,0, 10,0, 25,0, 50,0, 112,7 мг/л. Измерение концентрации меди в суспензиях проводилось методом потенциометрии с использованием медного ион-селективного электрода «ЭЛИС-131 Си» и стандартного иономеров «Эксперт 001» при ежедневной калибровке, постоянная ионная сила поддерживалась с помощью буферных растворов, значения потенциалов снимались при прекращении дрейфа сигнала. Изучение сорбционных процессов на адсорбентах проводилось по следующей мето-

дике: образцы диатомита массой 2 г в трехкратной повторности заливались стандартными медьсодержащими растворами (C_0) объемом 100 мл и перемешивались на лабораторном встряхивателе, по истечении времени контакта адсорбента с адсорбатом 1ч и 24 часов снимались показания иономеров и по градуировочному графику переводились в единицы концентрации. По формуле (1) рассчитывались величины адсорбции, по которым строились изотермы адсорбции. [10]

$$A = \frac{(C_0 - C_1) \cdot V_{p-pa}}{m_{адсорб}} = \left[\frac{мг}{кг} \right] \quad (1)$$

Результаты и их обсуждение

По формуле (2) рассчитывались степени поглощения α

$$\alpha = \left(C_0 - \frac{C_{равн}}{C_0} \right) \cdot 100\% \quad (2)$$

Диатомиты – уникальная природная форма диоксида кремния, образованная из остатков панцирей микроскопических диатомовых водорослей, содержащая еще некоторые элементы. Они обладают значительной внутренней поверхностью. Этот материал имеет в основном макропористую струк-

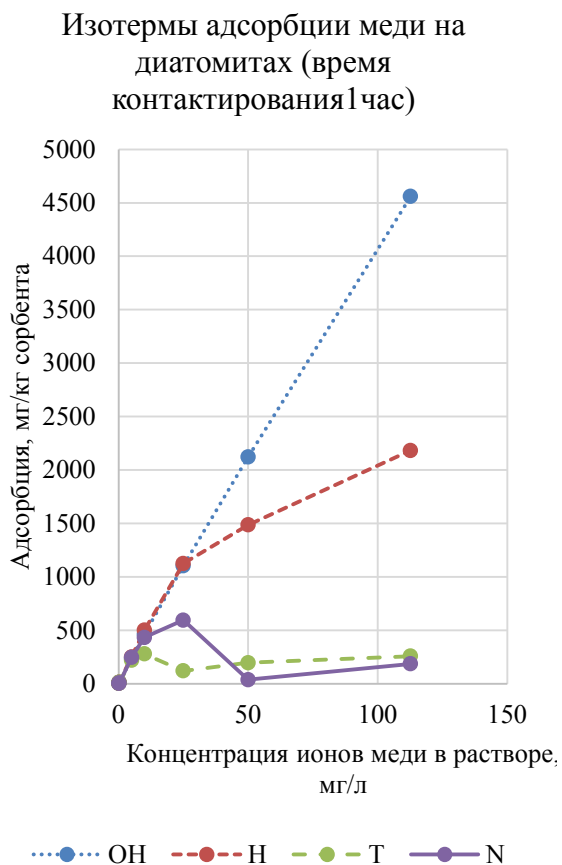


Рис. 1. Изотермы адсорбции, время контактирования 1 час

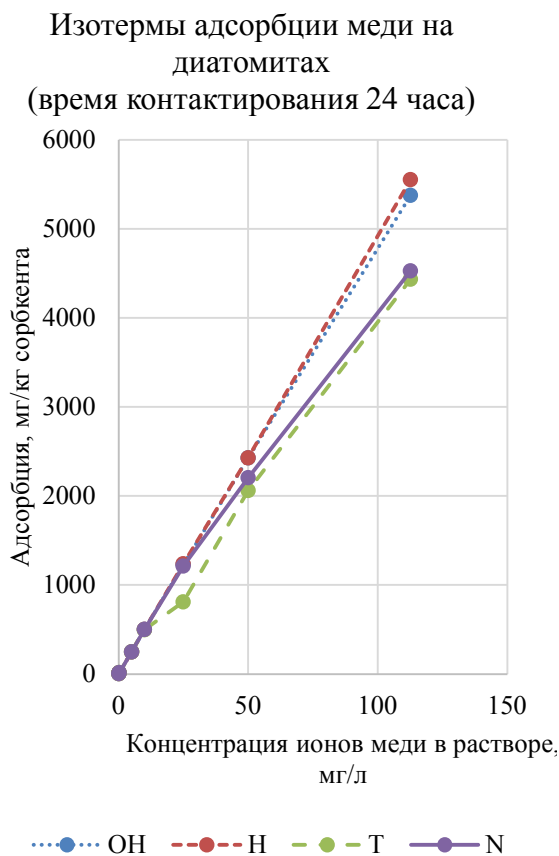


Рис. 2. Изотермы адсорбции, время контактирования 24 часа

Таблица 2 – Относительная степень поглощения диатомитами ионов меди при различных условиях

Тип модификации диатомита	C_0 (мг/л)	1 час $C_{равн}$ (мг/л)	1 час α , %	24 часа $C_{равн}$ (мг/л)	24 часа α , %
«Щелочной»	0,067	0,012	82,1	0,001	98,4
«Кислотный»	0,067	0,010	85,2	0,000	99,8
«Термический»	0,067	0,021	68,3	0,000	99,9
«Природный»	0,067	0,009	85,1	0,000	99,9
«Щелочной»	0,275	0,009	97,2	0,000	99,9
«Кислотный»	0,275	0,009	96,3	0,000	98,9
«Термический»	0,275	0,015	94,3	0,000	99,9
«Природный»	0,275	0,167	39,2	0,000	99,9
«Щелочной»	5	0,303	93,2	0,007	98,5
«Кислотный»	5	0,005	98,9	0,000	99,9
«Термический»	5	0,616	86,9	0,000	99,9
«Природный»	5	0,078	98,4	0,002	99,9
«Щелочной»	10	0,756	92,3	0,024	99,7
«Кислотный»	10	0,008	99,9	0,001	99,9
«Термический»	10	4,442	55	0,045	99,5
«Природный»	10	1,532	84,6	0,030	99,7
«Щелочной»	25	2,92	88,3	0,428	98,3
«Кислотный»	25	2,52	89,9	0,238	99,1
«Термический»	25	22,6	9,9	8,81	67,7
«Природный»	25	13,12	45,9	0,75	96,9
«Щелочной»	50	7,588	84	1,46	97,1
«Кислотный»	50	20,292	59,4	1,44	97,1
«Термический»	50	46,092	7,4	8,81	82,4
«Природный»	50	49,251	1,4	5,93	88,1
«Щелочной»	112,7	21,52	80,9	5,17	95,4
«Кислотный»	112,7	69,05	38,7	1,66	98,5
«Термический»	112,7	107,55	5,1	24,59	78
«Природный»	112,7	132,55	0	22,14	80,3

Относительная степень поглощения диатомитами ионов меди в области низких концентраций (<25 мг/л) за 1 час и 24 часа, %

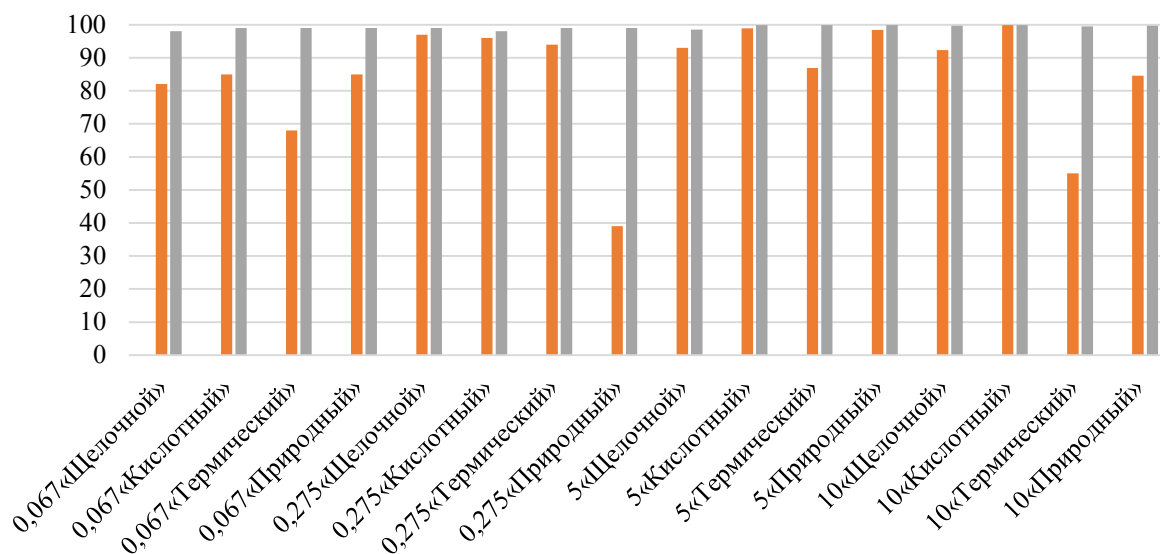


Рис. 3. Относительная степень поглощения диатомитами ионов меди при низких концентрация адсорбата

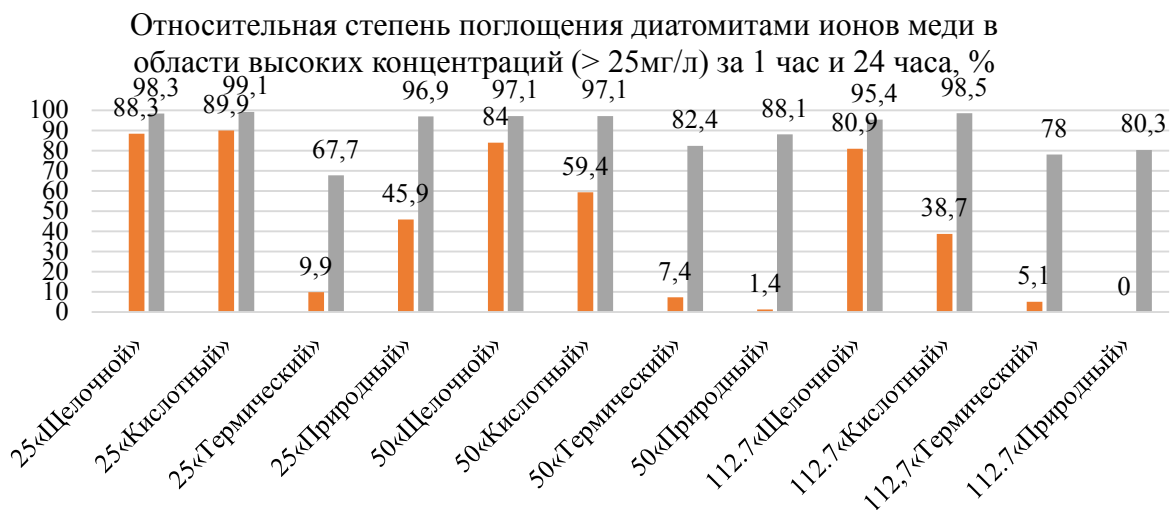


Рис. 4. Относительная степень поглощения диатомитами ионов меди при высокой концентрации адсорбата

туру, поры с радиусом 3–40 мкм составляют лишь 12–15 % суммарного объема пор. [3, 9, 12] Природные минералы не обладают достаточными сорбционными свойствами для их использования в технологиях очистки воды и технологических растворов. Поэтому сорбенты модифицируются химическими или термическими способами. В нашем случае модификация природного диатомита проводилась кислотой, щелочью и термически. Практически во всех случаях диатомиты, модифицированные щелочью и кислотой, давали лучшие результаты по сравнению с не модифицированным диатомитом. Активация щелочами приводит к растворению аморфного кремния, высвобождает гидроксильные группы, что в конечном итоге увеличивает число активных сорбционных центров, что в целом подтверждает литературные данные. [7, 9, 11] Особенно значимо это проявилось в случае минимального (1 час) контакта адсорбента с адсорбатом, что показано на рисунке 1.

Кислотная активация приводит к растворению соединений железа, высвобождает микро и нано поры, что в конечном итоге также приводит к увеличению сорбционной активности, [7, 13] при этом адсорбционное равновесие достигается значительно дольше. Графики зависимостей представлены на рисунке 2.

Немодифицированный природный диатомит обладает значительной сорбционной активностью по отношению к ионам меди, особенно в области низких концентраций адсорбата, при увеличении концентрации ионов меди в растворах происходит снижение сорбционной активности, особенно при малом времени контактирования. (таблица 1)

Адсорбционная способность термически модифицированного диатомита по отношению к ио-

нам меди несколько снижается по сравнению с природным диатомитом. Как возможным вариантом объяснения этого является уменьшения полярных гидроксильных групп на поверхности диатомита. При термообработке выше 300 °С происходит конденсация силанольных групп с образованием силоксановых связей, что подтверждается литературными источниками [8, 11].

Из результатов исследования и полученных данных следует, что относительная степень извлечения (α) катионов меди из растворов варьируется в достаточно широких интервалах. Максимальна в области низких концентраций адсорбата для всех видов диатомита и минимальна в области высоких концентраций, особенно в случае термической обработки и необработанного природного диатомита. Химически модифицированные продукты, особенно щелочная модификация характеризуется достаточно высокими значениями степени извлечения от 80% до 99% в зависимости от исходной концентрации. Следует отметить, что при незначительном времени контактирования (около 1 часа) максимальную степень поглощения показал диатомит, модифицированный щелочью. (таблица 2, рис. 3, 4). Полученные результаты согласуются с выводами из литературных источников [4, 5].

Выводы

На основании полученных данных можно заключить, что любая химическая модификация как щелочная, так и кислотная, приводит к увеличению сорбционной способности диатомита по отношению к ионам меди по сравнению с природными немодифицированными образцами.

Результаты исследований позволяют сделать вывод о предпочтительном использовании щелочной модификации диатомита в случае непродолжительного контакта адсорбента с адсорбатом по сравнению с другими исследованными методами активации.

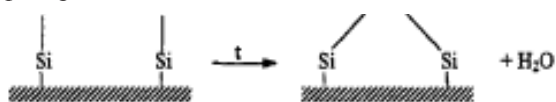


Рис.5. Схема образования силоксановых связей

Адсорбционная способность термически модифицированного диатомита по отношению к ионам меди снижается по сравнению с природным диатомитом.

Химически модифицированные продукты, особенно щелочная модификация характеризуется достаточно высокими значениями степени извлечения от 80% до 99% в зависимости от исходной концентрации.

Список литературы

- [1] Демидов И.Н., Шелехова Т.С. Диатомиты Карелии (особенности формирования, распространения, перспективы использования). Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2006, 89 с.
- [2] Министерство промышленности, транспорта и инновационной политики Пензенской области [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://prom.pnzreg.ru/>.
- [3] Физико-химическое модифицирование отходов производства диатомового кирпича для использования в качестве сорбционного материала / В.В. Барчуков, М.Ю. Сумароков // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. том 16. №4(3). 2014 С. 504-506.
- [4] Бузаева М. В., Климов Е. С., Кириллов А. И. Физико-химические свойства природных сорбентов Ульяновской области // Баш. хим. ж.. 2010. №4. С.37–40
- [5] Модифицирование природных минеральных систем для очистки воды от радионуклидов / Е.П. Ключков, В.И. Павленко, П.В. Матюхин, А.В. Ястребинская // Современные проблемы науки и образования. 2012. №6. С. 32–35.
- [6] Борисков Д.Е., Блинохватов А.А. Диатомиты Пензенской области и их использование в качестве универсальных сорбентов при очистке воды для нужд пищевой промышленности // Инновационная техника и технология. 2018. № 1(14). С. 47–49
- [7] Климов, Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М.В. Бузаева. Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
- [8] Кондрашова А. В. Химическое модифицирование природного сорбента // Научно-методический электронный журнал «Концепт». 2014. Т. 26. С. 286–290. URL: <http://e-koncept.ru/2014/64358.htm>.
- [9] Физико-химические и адсорбционно-структурные свойства диатомита, модифицированного соединениями алюминия / Дацко Т.Я., Зеленцов В.И., Дворникова Е.Е. // Электронная обработка материалов. 2011. 47(6). С. 59–68.
- [10] Тарасевич Ю.И. Адсорбция и адсорбенты. Москва: Наука, 1987. 329 с.
- [11] Лисин С. А. Модифицирование биогенного кремнезема и пути его использования: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: 03.00.16 / Казань. 2004. 23 с.
- [12] Влияние щелочной активации на структуру и свойства диатомита / Е. А. Никифоров, В. И. Логанина, Е. Е. Симонов // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2011. №2. С. 30–32.
- [13] Физико-химические основы получения адсорбента на основе диатомита / Максатова, А. М., Везенцев, А. И., Михайлюкова, М. О., Калашникова, Л. А. // Вестник современных исследований. 2017. №7-1 (10). С. 162–169.
- [14] Wu J., Yang Y.S. and Lin J. Advanced Tertiary Treatment of Municipal Wastewater Using Raw and Modified Diatomite. J. Hazard Mater. 2005, 127, 196–203.

References

- [1] Demidov I.N., Shelekhova T.S. Diatomity Karelii (osobennosti formirovaniya, rasprostraneniya, perspektivy ispol'zovaniya). Petrozavodsk: Karel'skij nauchnyj centr RAN, 2006, P. 89.
- [2] Ministerstvo promyshlennosti, transporta i innovacionnoj politiki Penzenskoj oblasti [Elektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <http://prom.pnzreg.ru/>.
- [3] Fiziko-himicheskoe modifitsirovanie othodov proizvodstva diatomovogo kirpicha dlya ispol'zovaniya v kachestve sorbcionnogo materiala / V.V. Barchukov, M.Yu. Sumarokov, Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk, tom 16, No 4(3), 2014, pp. 504–506.
- [4] Buzaeva M. V., Klimov E. S., Kirillov A. I. Fiziko-himicheskie svojstva prirodnyh sorbentov Ul'yanovskoj oblasti // Bash. him. zh.. 2010. №4. pp. 37-40.
- [5] Modifitsirovanie prirodnyh mineral'nyh sistem dlya ochistki vody ot radionuklidov / E.P. Klochkov, V.I. Pavlenko, P.V. Matyuhin, A.V. Yastrebinskaya // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2012. No 6. pp. 32-35.
- [6] Boriskov D.E., Blinohvatov A.A. Diatomity Penzenskoj oblasti i ih ispol'zovanie v kachestve universal'nyh sorbentov pri ochistke vody dlya nuzhd pishchevoj promyshlennosti // Innovacionnaya tekhnika i tekhnologiya. 2018. No 1(14). pp. 47-49.

- [7] Klimov, E.S. Prirodnye sorbenty i kompleksny v oчитке stochnyh vod / E. S. Klimov, M.V. Buzaeva// Ul'yanovsk: UIGTU, 2011. P. 201.
- [8] Kondrashova A. V. Himicheskoe modifitsirovanie prirodnoгo sorbenta // Nauchno-metodicheskij elektronnyj zhurnal «Koncept», 2014, T. 26, 286–290 p.p. (URL: <http://e-koncept.ru/2014/64358.htm>).
- [9] Fiziko-himicheskie i adsorbtsionno-strukturnye svoystva diatomita, modifitsirovannogo soedineniyami alyuminiya /Dacko T.Ya., Zelencov V.I., Dvornikova E.E. // Elektronnaya obrabotka materialov, 2011, 47(6), pp. 59–68.
- [10] Tarasevich Yu.I. Adsorbtsiya i adsorbenty //Moskva: Nauka, 1987 – P. 329.
- [11] Lisin S. A. Modifitsirovanie biogennoгo kremnezema i puti ego ispol'zovaniya: avtoreferat dissertatsii na soiskanie uchenoj stepeni kandidata himicheskikh nauk: 03.00.16/ Kazan', 2004, P. 23.
- [12] Vliyanie shchelochnoj aktivatsii na strukturu i svoystva diatomita / E. A. Nikiforov, V. I. Loganina, E. E. Simonov // Vestnik BGТУ im. V. G. Shuhova, 2011, No 2, pp. 30 – 32.
- [13] Fiziko-himicheskie osnovy polucheniya adsorbenta na osnove diatomita / Maksatova, A. M., Vezencev, A. I., Mihajlyukova, M. O., Kalashnikova, L. A. // Vestnik sovremennyh issledovanij. 2017. No 7-1(10), pp. 162–169.
- [14] Wu J., Yang Y. S., and Lin J. Advanced tertiary municipal wastewater treatment using raw and modified diatomite. *Danger John. Matera.* 2005, No. 127, pp. 196-203.

Сведения об авторах

Information about the authors

<p>Борисков Дмитрий Евгеньевич кандидат сельскохозяйственных наук доцент кафедры «Биотехнология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет» 440039, г. Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11 Тел.: +7(903) 323-56-29 E-mail: boriskovde@yandex.ru</p>	<p>Boriskov Dmitry Evgenevich PhD in Agricultural Sciences associate professor at the department of «Biotechnology and technosphere safety» Penza State Technological University Phone: +7(903) 323-56-29 E-mail: boriskovde@yandex.ru</p>
<p>Кузьмин Антон Алексеевич кандидат биологических наук доцент кафедры «Биотехнология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет» 440039, г. Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11 Тел.: +7(927) 399-22-76 E-mail: kuzmin-puh@yandex.ru</p>	<p>Kuzmin Anton Alekseevich PhD in Biology associate professor at the department of «Biotechnology and technosphere safety» Penza State Technological University Phone: +7(927) 399-22-76 E-mail: kuzmin-puh@yandex.ru</p>
<p>Комарова Надежда Алексеевна студент кафедры «Биотехнология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет» 440039, г. Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11 Тел.: +7(996) 961-59-15 E-mail: sss-potr@yandex.ru</p>	<p>Komarova Nadezhda Alekseevna student of the department «Biotechnology and technosphere safety» Penza State Technological University Phone: +7(996) 961-59-15 E-mail: sss-potr@yandex.ru</p>
<p>Давыдова Марина Андреевна студент кафедры «Биотехнология и техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Пензенский государственный технологический университет» 440039, г. Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11 Тел.: +7(999) 610-68-15 E-mail: marinamarydavid@gmail.com</p>	<p>Davydova Marina Andreevna student of the department «Biotechnology and technosphere safety» Penza State Technological University Phone: +7(999) 610-68-15 E-mail: marinamarydavid@gmail.com</p>