

Оспанова А.К., Буркитбаев М.М., Оспанов Е.А., Тастанов Н., Жумат А., Савденбекова Б., Максатова А.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА

На сегодняшний день однозначно установлено, что интенсивное развитие химической, металлургической, пищевой и других отраслей промышленности, транспорта, перенаселение ряда регионов в зону крупных мегаполисов привели к значительному загрязнению гидросферы. По данным ВОЗ, около 80 % всех инфекционных болезней в мире связано с неудовлетворительным качеством питьевой воды и нарушениями санитарно-гигиенических норм водоснабжения [1]. Потребление населением воды удваивается каждые 10-12 лет. Одновременно увеличивается загрязненность вод, т.е. происходит их качественное ухудшение. Подсчитано, что ежегодно в мире сбрасывается более 420 км³ сточных вод, которые в состоянии сделать непригодной к употреблению около 7 тыс. км³ чистой воды, что в 1,5 раза больше всего речного стока стран СНГ [1]. Огромное количество загрязняющих веществ вносится в поверхностные воды со сточными водами предприятий черной и цветной металлургии, химической, нефтехимической, нефтяной, газовой, угольной, лесной, целлюлозно-бумажной промышленности, предприятий сельского и коммунального хозяйства, а также поверхностным стоком с прилегающих территорий [2].

Значительное количество биогенных и органических веществ попадает в воду с сельскохозяйственных угодий, пастбищ и животноводческих ферм. Все эти проблемы могут привести к тяжелым экологическим последствиям для фауны и флоры любой страны. В связи с этим, важной экологической проблемой на сегодняшний день является очистка сточных и промышленных вод от ионов токсичных и тяжелых металлов, а также от других загрязняющих веществ.

Существует довольно много различных способов очистки промышленных сточных вод, но наиболее перспективными являются методы, основанные на использовании в качестве адсорбентов природные минералы [3-4]. Применение природных минералов для очистки сточных вод приемлемо с экологической и экономической точек зрения, но зачастую такие материалы не обладают нужными сорбционными свойствами и их необходимо химически модифицировать. В результате модифицирования получают сорбенты с отличной от исходного минерала природой поверхности и сочетающие в себе полезные свойства исходного материала и синтетических сорбентов. Среди природных сорбционных материалов особый интерес представляет диатомит [5-8]. Большие залежи диатомита в Казахстане находятся в Актюбинской области и это предполагает большие перспективы использования этого природного объекта для решения многих прикладных задач экологии. Диатомит обладает большой внутренней поверхностью, содержит до 80-90 % пустот. Этот материал имеет в основном макропористую структуру, его насыпная плотность ~30 г/дм³ [9-11]. Однако, несмотря на уникальную комбинацию физических и химических свойств диатомита, его использование как адсорбента для очистки воды все еще недостаточно изучено. В связи с этим, в данном сообщении приводится физико-химическое обоснование получения перспективного полиадсорбента на основе казахстанского диатомита для очистки промышленных сточных вод от многих ионов токсичных и тяжелых металлов.

Методика эксперимента

В качестве основного материала для получения полиадсорбента был использован природный материал – диатомит, свойства и состав которого были предварительно исследованы ранее различными физико-химическими методами [9-11]. На основании экспериментальных данных было установлено, что оптимальная пористая структура получается при его прокаливании в интервале 200 и 500 °С. С учетом этого, модификация

диатомита проводилась предварительно внедрением ионов водорода во внутреннюю структуру материала путем нагревания соляной кислотой определенной концентрации в течение 4-5 часов на водяной бане. Полученный сильно подкисленный адсорбент затем промывали до нейтральной pH раствора и сушили при 100-120 °С. Просушенный и мелко измельченный полученный осадок при комнатной температуре затем нагревали с носителем основных характеристик, т.е. OH групп от 4 до 5 часов, отделяли осадок на фильтре Шотта №4, промывали дистиллированной водой до нейтральной pH и сушили при 100-120 °С, а затем при 200 °С и 500 °С в муфельной печи. Для активации поверхности диатомита были использованы реагенты HCl, NH₄OH и NaOH, а для приготовления модельных растворов – соли Pb(NO₃)₂, CuSO₄, 3CdSO₄·8H₂O и ZnSO₄·7H₂O. Все реактивы марки «хч».

Физико-химические характеристики полученного полиадсорбента исследовали различными методами: микрофотографии природного и модифицированного диатомита были сняты на приборе СЭМ Quanta 3D 200i Dual system, FEI. Удельную поверхность определяли на приборе Сорбтометр-М ипит 220 В, 50Гц, Р=250 Вт. ИК спектры снимали Perkin elmer Spectrum BX FT-IR System. Элементный химический анализ проводили атомно-адсорбционным методом на приборе SHIMADZU 6200(Япония).

Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов было проведено в статических условиях. В статических условиях в колбу с модельными растворами вносили навеску сорбента и встряхивали в течение заданного времени. Сорбент отфильтровывали, в фильтрате определяли остаточную концентрацию атомно-абсорбционной спектрометрией. Адсорбционная емкость (А) и степень извлечения (α) сорбента определяются по следующей формуле:

$$A = (C_0 - C) V_{\text{рас}} / m_{\text{сорб}} \quad (5)$$

$$\alpha (\%) = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0 \quad (6)$$

где, C₀, C- соответственно исходная и равновесная концентрация ионов металлов, мг/л; V_{рас} - объем раствора, л; m_{сорб} – масса сорбента, г; А – адсорбционная емкость, мг/г; α – степень извлечения, %[3].

Результаты и обсуждение

Современные технологии, использующие сорбенты, требуют качественно новых сорбционных материалов с повышенной емкостью и высокой избирательностью действия. Обычными методами модифицирования сорбентов, путем прививки на их поверхности химических функциональных групп, не удается достичь кардинального изменения свойств природных сорбентов. При обычном модифицировании природного сорбента пористая структура материала остается прежней, а изменяется только химическая природа его поверхности путем закрепления на ее активных центрах модифицирующего агента в количествах, обычно не превышающих 1 - 5 % от массы сорбента. Работы в направлении поиска иных путей модифицирования природных сорбентов привели к созданию нового типа сорбционно-активных материалов - так называемых полусинтетических сорбентов. Полусинтетические сорбенты представляют собой композиционные материалы, приготовленные из природного минерального сырья путем изменения внутренней структуры и их хемосорбционного модифицирования органическими или неорганическими соединениями, осаждением на них простых или сложных оксидов или другой обработкой [3]. Такая модификация в первую очередь увеличивает удельную поверхность природного сорбента и тем самым улучшает сорбционные характеристики.

Удельная поверхность природного диатомита, как правило, невысока (15–35 м²/г), что не позволяет ему быть эффективным сорбентом растворенных веществ. Поэтому для увеличения удельной поверхности и улучшения поверхностных характеристик необходимо

существенное модифицирование диатомита. Основной идеей получения полиадсорбента было изменение химической структуры и установление оптимальных условий функционализации не только поверхности диатомита, но и внутри ее кристаллической решетки теми активными группами, которые могли бы взаимодействовать с ионами металлов и образовывать нерастворимые соединения. С этой целью нами предварительно была проведена активация диатомита реагентом с кислотными свойствами, который двояко действовал бы на характеристики диатомита. Прежде всего для удаления из диатомита некоторых ионо-обменных металлов, таких как магний, кальций, железо, алюминий, переводя их в раствор. Во вторых, внедрением ионов протона как на поверхность, так и во внутреннюю часть образца диатомита на места ушедших ионов металла. В результате ионы водорода связывается с активными центрами диатомита. На рисунке 1 показана схема этого процесса.

Совокупность экспериментальных данных по установлению оптимальных условий изменения внутренней структуры и поверхности природного диатомита позволили разработать оптимальные условия активации поверхности диатомита кислотным реагентом по следующей методике.

К определенной навеске природного диатомита (Т) добавляли раствор соляной кислоты (Ж) определенной концентрации в соотношении Т:Ж = 1:10, затем нагревали смесь на водяной бане при 80-90°C от 4 до 5 часов. По истечении времени осадок отделяли от раствора и промывали дистиллированной водой до нейтральной pH. Осадок сушили, затем прокаливали при 500°C 2ч в муфельной печи до постоянного веса.

В результате процесса активации диатомита с соляной кислотой химический состав диатомита изменяется, а пористая структура и физико-химические свойства улучшаются, таблица 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики природного и активированного диатомита

Реагент	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Природный диатомит	32,689	0,014	1,721
Активированный кислотой диатомит	83,533	0,036	1,720

В результате процесса активации природного диатомита соляной кислотой удельная поверхность диатомита увеличивается в 2,5 раза больше: от 32,689 до 83,533 м²/г, а также значительно увеличивается удельный объем пор при постоянстве их средних размеров.

Как и предполагалось, активация кислотой приводит к существенному изменению и химического состава природного диатомита, таблица 2.

Таблица 2. Химический состав природного и модифицированного диатомита

Состав, %	K	Fe	Mn	Si	Al	Ca	Cr	Cl	Ti
Природный диатомит	6,94	3,73	0,09	58,94	2,8	1,06	0,06	0,42	1,76
Модифицированный кислотой диатомит	5,85	2,71	0,00	81,23	1,7	0,02	0,14	0,00	1,04

В результате обработки природного диатомита кислотой увеличивается содержание диоксида кремния, часть ионов алюминия, магния, кальция, железа, как и предполагалось, переходят в раствор, а их места закрепляются ионами водорода, которые меняют структуру

диатомита и придают ему кислотные свойства. При этом происходит не только замещение обменоспособных катионов, но и частично удаляется шести координационный ион алюминия с двумя ОН группами из кристаллической решетки диатомита

Оставшийся ион алюминия, окруженный четырьмя атомами кислорода, меняет октоэдрическую координацию на тетраэдрическую и сообщает вновь образованной конфигурации диатомита отрицательный заряд, за счет освобожденного иона кремния, который равен единице [12]. В результате этого ионы водорода активирующей кислоты становятся связанными за счет этого заряда с новой структурой для нейтрализации этого заряда. Ионы водорода занимают, вероятно, не только обменные места у поверхности образца, но и могут проникать внутрь и влиять на связи Me-O во фрагменте Me-O-Si . Вероятнее всего, атака протона локализуется на атоме кислорода, обладающего электродонорными свойствами, в результате чего связь Me-O разрушается и металлы переходят в обменные положения. Это приводит, вероятно, к разрушению кристаллической решетки. Легче всего разрываются связи магния с кислородом, труднее железо-кислород и более крепкая связь алюминий-кислород. Катионы алюминия, как более сильно связанные в кристаллической решетке, вытесняют другие металлы и занимают их обменные места. Вместе с протонами активирующей кислоты они, скорее всего, создают обменную кислотность ($\text{H}^+ - \text{Al}^{3+}$) поверхности образца. В вакантных местах катионов металлов, вероятнее всего, находятся протоны кислоты, связанные через кислород с атомами кремния [13]. Такими химическими процессами можно объяснить кислотную природу модифицированного диатомита.

На второй стадии активации подвергается уже модифицированный диатомит с кислотными свойствами. Так как задачей исследований является получение модифицированного диатомита с хорошими адсорбирующими свойствами, далее решается обратная задача – получения образцов, на поверхности которых должно быть максимальное число ионов гидроксильных групп, способных связывать ионы металлов разной природы. Для этого проводится процесс «подсадки» к протонам ионы гидроксильных групп с помощью обработки модифицированного диатомита растворами гидроксида натрия или аммония.

В обоих случаях на места локализации протонов будут садиться ионы гидроксильных групп, и в целом образцы будут характеризоваться основными свойствами, как это представлено на схеме рисунка 2.

Подготовленный таким образом модифицированный диатомит является универсальным адсорбентом для многих ионов металлов.

Предполагаемый механизм получения полиадсорбента на основе диатомита был подтвержден результатами различных физико-химических методов. Анализ снимков сканирующего микроскопа однозначно показал изменение химической природы модифицированного диатомита рисунок 3.

Удельная поверхность адсорбента значительно отличается от удельной поверхности природного диатомита (30-32 кв.м/г) и составляет 68-89 кв.м/г, т.е. увеличивается в два-три раза.

Сравнительный анализ ИК спектров исходного и модифицированного диатомита указывает на наличие в спектре адсорбента ионов гидроксильных групп, на что указывает широкая полоса валентных колебаний ОН-групп в области $3200-3500 \text{ см}^{-1}$, подтверждая основные свойства модифицированного диатомита.

Полученный полиадсорбент с ионами OH^- в активном центре селективно извлекает ионы металлов по следующей схеме, рисунок 4.

Адсорбционная емкость полученного адсорбента была определена на основании извлечения ионов меди, цинка, кадмия и свинца из модельных растворов, результаты которых представлены в таблице 3.

Таблица 3. Физико-химические характеристики реагентов и результаты адсорбции и десорбции ионов некоторых металлов природным диатомитом и модифицированными образцами

Реа- гент	Удель- ная поверх- ность, м ² /г	Удель- ный объем пор, см ³ /г	Извлечение ионов металлов							
			Cu ²⁺ , %		Cd ²⁺ , %		Zn ²⁺ , %		Pb ²⁺ , %	
			адсорб ция	десорб ция	адсорб ция	десорб ция	адсорб ция	десорб ция	адсорб ция	десорб ция
ПД	32,689	0,014	66,3	30-35	72,1	25-30	59,7	20-27	71,3	25-34
МД ₁	68,017	0,027	91,9	85	99,1	90	93,8	89	95,5	87
МД ₂	68,560	0,029	93,4	82	99,1	92	93,4	91	95,5	89
МД ₃	89,457	0,030	99,5	90	99,3	94	94,3	94	99,6	95

ПД – природный диатомит; МД₁ – диатомит + 10% HCl + 25% NH₄OH;

МД₂ – диатомит + 20% HCl + 25% NH₄OH; МД₃ – диатомит + 30% HCl + 25% NH₄OH.

Степень извлечения металлов практически достигает 95-100% в течение 20-30 минут.

Адсорбированные ионы металлов затем подвергаются десорбции 1М раствором соляной кислоты, причем степень десорбции также достигает 95-98 %. Очищенный таким образом адсорбент затем обрабатывается 20-30 % раствором щелочей в течении 2-3 часов и повторно используется для дальнейшей очистки и извлечения ионов металлов. Это указывает на то, что модифицированный таким образом диатомит можно использовать многократно, а металлы в дальнейшем концентрировать и извлекать любыми физико-химическими методами, что обеспечит утилизацию отходов и экологическую и экономическую целесообразность применения такого универсального полиадсорбента[14].

Литература

1. Арустамов Э.А., Левакова И.В., Баркалова Н.В. Экологические основы природопользования М.:«Дашков и К», 2004.
2. Остроумов С.А., Поклонов В.А., Шестакова Т.В., Котелевцев С.В., Козлов Ю.П., Шелейковский В.Л. Изучение фитотоксичности тяжелых металлов. Воздействие смеси тяжелых металлов (Zn, Cu, Cd, Pb) на водные макрофиты (Echinodorusquadricostatus и другие) // Экологическая химия. -2010. – Т.20. - №4. -195-197с.
3. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Монография.-Ульяновск, УлГТУ, 2011. - 22-31с.
4. Тарасевич Ю. И. В кн.: Адсорбция и адсорбенты. М.: Наука, 1987, с. 209-214.
5. Дацко Т.Я., Зеленцов В.И., Дворникова Е.Е. Физико-химические и адсорбционно-структурные свойства диатомита, модифицированного соединениями алюминия. 2011. -68с.
6. Wu J., Yang Y.S. and Lin J. Advanced Tertiary Treatment of Municipal Wastewater Using Raw and Modified Diatomite. J. Hazard Mater. 2005, **127**, - 196–203с.
7. Khraisheh M.A.M., Al-DegsYahya S. and Mcminn W.A.M. Remediation of Wastewater Containing Heavy Metals Using Raw and Modified Diatomite. Chem. Eng. J. 2004, **99**(2), 177–184.
8. Grigoryan K.G., Arutunyan G.A., Baginova L.G. and Grigoryan G.O. Synthesis of Calcium Hydromonosilicatefrom Diatomite under Hydrothermal Conditions and Itsransformation into Wollastonite.KhimicheskayaTekhnologiya. 2008, **9**, 101–103.

9. M. L. Pantoja , H. Jones , H. Garelick , H. G. Mohamedbahr , M. Burkitbayev. The removal of arsenate from water using iron-modified diatomite (D-Fe): isotherm and column experiments. Springer – Verlag Heidelberg 2013, 495-506.
10. H. Mohamedbahr and M. Burkitbayev. Elaboration and Characterization of Natural Diatomite in Aktyubinsk / Kazakhstan. The open Mineralogy Journal, 2009, 12-16.
11. El – Shazly M. Duraia^{a,b, c}, M. Burkitbayev^b, H. Mohamedbahr^b, Z. Mansurov^b, S. Tokmolden^c, Gray W. Beall^d. Growth of carbon nanotubes on diatomite. Vacuum, 2010, 464-468.
12. Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Издательство «Наука». Алма-Ата. 1986г. С. 166.
13. Батталова Ш.Б. Физико-химические и каталитические свойства вермикулита. Издательство «Наука». Алма-Ата. 1982г. С. 146.
- 14.

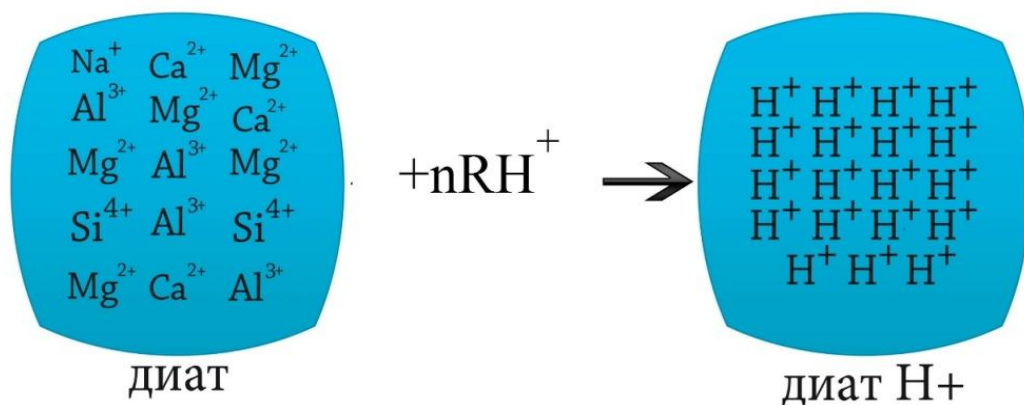


Рис.-1Схема активации поверхности диатомита с кислотным реагентом

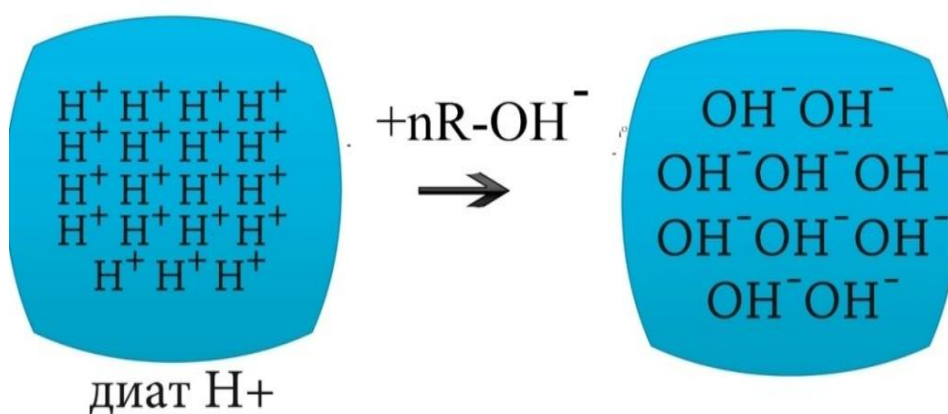
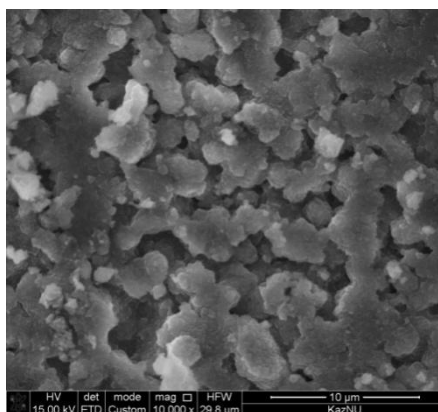
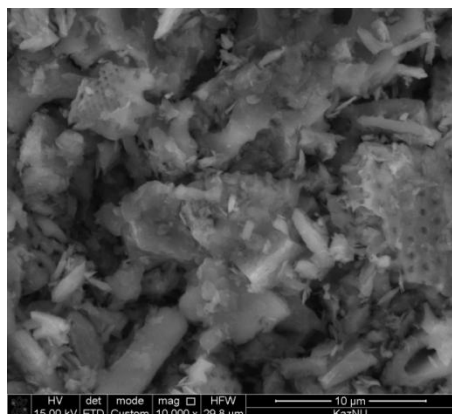


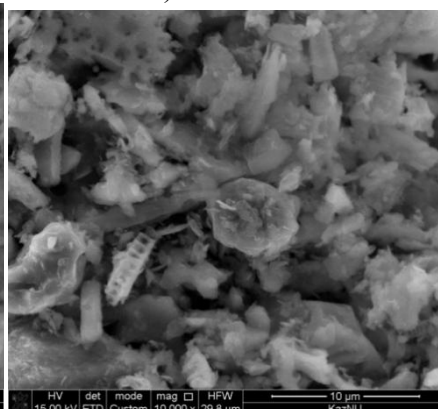
Рис.-2Схема активации поверхности диатомита с основными реагентами.



А)

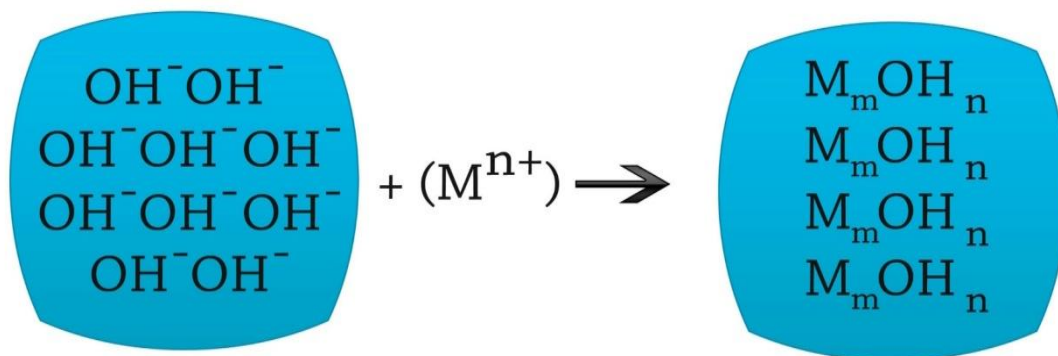


В)



С)

*Рис.-3*Снимки сканирующего электронного микроскопа природного диатомита (а), модифицированного раствором соляной кислоты (в), активированного раствором гидроксида натрия (с).



*Рис.-4*Схема извлечения ионов металлов полиадсорбентом