

УДК 544.726

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ  
ДИАТОМИТА**

**Максатова А.М.<sup>1</sup>, Везенцев А.И.<sup>2</sup>, Михайлюкова М.О.<sup>3</sup>, Калашникова Л.А.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>-магистрант, Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби; ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», НИУ «БелГУ»;

<sup>2</sup>- д-р. техн. наук, профессор, кафедра общей химии, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», НИУ «БелГУ»;

<sup>3</sup>- аспирант, кафедра общей химии, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», НИУ «БелГУ»

<sup>4</sup>- МБОУ СОШ №5, Республика Саха (Якутия), Мирнинский р-н, пос. Айхал

**Аннотация:** в статье рассматривается использование кислотно-основно модифицированного диатомита в качестве адсорбента для очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов. В рамках исследования была улучшена удельная поверхность диатомита. Проведен эксперимент по адсорбции-десорбции ионов тяжелых металлов, таких как медь, кадмий, цинк и свинец.

**Ключевые слова:** диатомит, модифицирование, адсорбент, адсорбция, тяжелые металлы.

**PHYSICAL AND CHEMICAL OF PRODUCING ADSORBENT BASED ON DIATOMITE**

**Maksatova A., Vezentsev A.I., Mikhailukova M.O., Kalashnikov L.A.**

**Abstract:** in the article it is dealt with how to use acid-base modified diatomite as an adsorbent for purification of industrial wastewater from heavy metal ions. Within the framework of the study, the specific surface area of diatomite was improved. An experiment on adsorption-desorption of heavy metal ions such as copper, cadmium, zinc and lead was carried out..

**Key words:** diatomite, modification, adsorbent, adsorption, heavy metal.

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, с. 48]. 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 км<sup>3</sup> сточных вод, которые в состоянии сделать непригодной к употреблению около 7 тыс. км чистой воды, что в 1,5 раза больше всего речного стока стран СНГ [1, с. 43]. 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.

Значительное количество биогенных и органических веществ попадает в воду 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, природных минералов [2, с. 22-31; 3, с. 209-214]. 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 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 [4, с. 48; 5, с.196; 6, с. 177; 7, с. 101]. 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/дм<sup>3</sup> [8, с. 12]. 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 адсорбента на основе казахстанского диатомита для очистки промышленных сточных вод от ионов токсичных тяжелых металлов.

## Методика эксперимента

В качестве основного материала для получения адсорбента использован природный материал - диатомит, свойства и состав которого были, предварительно исследованы ранее различными физико-химическими методами [8, с. 12-16; 9, с. 495-506]. На основании экспериментальных данных было установлено, что оптимальная пористая структура адсорбента получается при прокаливании диатомита в интервале температур от 200 до 500 °С.

Модифицирование диатомита нами проводилось предварительно внедрением ионов водорода во внутреннюю структуру материала путем нагревания с соляной кислотой определенной концентрации в течение 4-5 часов на водяной бане. Полученный сильно подкисленный адсорбент затем промывали дистиллированной водой до нейтральной pH раствора и сушили при 100-120 °С. Просушенный осадок измельчали до порошкообразного состояния и нагревали с носителем основных характеристик, т.е. ОН групп от 4 до 5 часов. Осадок отделяли на фильтре Шотта №4, промывали дистиллированной водой до нейтральной pH и сушили при 100-120 °С, а затем обжигали при температуре 200 и 500 °С в муфельной печи. Для активации поверхности диатомита были использованы реагенты: HCl, NH<sub>4</sub>OH и NaOH, а для приготовления модельных растворов ионов тяжелых металлов – соли Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, 3CdSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O и ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Все используемые реактивы марки «хч».

Физико-химические характеристики полученного адсорбента исследовали различными методами: микрофотографии природного и модифицированного диатомита получены на ионно-электронным сканирующем микроскопе Quanta 3D 200i Dual system, FEI. Удельную поверхность определяли на приборе Сорбтометр-М 220 В, 50Гц, Р=250 Вт. ИК спектры снимали с использованием спектрометра 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 ионов тяжелых металлов методами атомно-адсорбционной спектрометрии. Адсорбционная емкость (А) и степень извлечения (α) сорбента определяли по следующей формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V_{\text{рас}}}{m_{\text{сорб}}},$$
$$\alpha(\%) = \frac{(C_0 - C) \cdot 100}{C_0},$$

где,  $C_0$ ,  $C$  – соответственно исходная и равновесная концентрация ионов металлов, мг/л;  $V_{\text{рас}}$  – объем раствора, л;  $m_{\text{сорб}}$  – масса сорбента, г;  $A$  – адсорбционная емкость, мг/г;  $\alpha$  – степень извлечения, % [2, с. 50].

#### 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 [2, с.33].

Такое модифицирование в первую очередь увеличивает удельную поверхность природного сорбента и тем самым улучшает сорбционные характеристики.

Удельная поверхность природного диатомита, как правило, невысока (15-35 м<sup>2</sup>/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 адсорбента было изменение химической структуры и установление оптимальных условий функционализации не только поверхности диатомита, но и внутри его структурных кластеров 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 ионно-обменных катионов 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 металлов. В результате ионы водорода связывается с активными центрами диатомита.

Совокупность экспериментальных данных по установлению оптимальных условий изменения внутренней структуры и поверхности природного диатомита позволили разработать оптимальные условия активации поверхности диатомита кислотным реагентом последующей 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 °С от 4 до 5 часов. По истечении указанного времени осадок отделяли от раствора и промывали дистиллированной водой до нейтральной рН. Осадок сушили, затем прокаливали 2ч при 500°С в муфельной печи до постоянной массы.

В результате процесса активации диатомита соляной кислотой химический состав диатомита изменяется, а соответственно улучшились его физические свойства, в частности, пористость структуры (табл. 1).

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики природного и модифицированного диатомита

Реагент	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм
Диатомит природный	32,689	0,014	1,721
Диатомит, модифицированный кислотой	83,533	0,036	1,720

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

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

**Таблица 2.** Химический состав природного и модифицированного диатомита

Элементный состав, масс.%	K	Fe	Mn	Si	Al	Ca	Cr	Cl	Ti
Диатомит природный	6,94	3,73	0,09	58,94	2,8	1,06	0,06	0,42	1,76
Диатомит, модифицированный кислотой	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 кремния, часть ионов алюминия, магния, кальция, железа, как и предполагалось, переходят в раствор, а их места заполняются 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 OH- группами из кристаллической решетки диатомита. 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 ( $H^+ - Al^{3+}$ ) поверхности образца. В вакантных местах катионов металлов, вероятнее всего, находятся протоны кислоты, связанные через кислород с атомами кремния [10, с. 86]. 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 ионов 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.

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

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

Удельная поверхность адсорбента значительно отличается от удельной поверхности природного диатомита (30-32 м<sup>2</sup>/г) и составляет 68-89 м<sup>2</sup>/г, т.е. увеличивается в два-три раза.

Сравнительный анализ ИК спектров исходного и модифицированного диатомита позволяет установить наличие в спектре адсорбента ионов гидроксильных групп, на что

указывает широкая полоса валентных колебаний ОН--групп в области 3200-3500 см<sup>-1</sup>, подтверждая основные свойства модифицированного диатомита.

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 природного диатомита и модифицированных образцов

Реагент	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Извлечение ионов металлов							
			Cu <sup>2+</sup> , %		Cd <sup>2+</sup> , %		Zn <sup>2+</sup> , %		Pb <sup>2+</sup> , %	
			адсорбция	десорбция	адсорбция	десорбция	адсорбция	десорбция	адсорбция	десорбция
ПД	32,689	0,014	66,3	30-35	72,1	25-30	59,7	20-27	71,3	25-34
МД1	68,017	0,027	91,9	85	99,1	90	93,8	89	95,5	87
МД2	68,560	0,029	93,4	82	99,1	92	93,4	91	95,5	89
МД3	89,457	0,030	99,5	90	99,3	94	94,3	94	99,6	95

Примечание: ПД – природный диатомит, МД1 – диатомит + 10% HCl + 25% NH<sub>4</sub>OH, МД2 – диатомит + 20% HCl + 25% NH<sub>4</sub>OH, МД3 – диатомит + 30% HCl + 25% NH<sub>4</sub>OH.

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 адсорбента.

### Список литературы

1. Арустамов, Э.А., Экологические основы природопользования [Текст]/ Э.А. Арустамов, И.В. Левакова, Н.В. Баркалова.-Москва: «Дашков и К», 2004. – 320 с.
2. Климов, Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод [Текст]/ Е.С. Климов, М.В. Бузаева.– Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.
3. Тарасевич, Ю.И. Адсорбция и адсорбенты [Текст]/ Ю.И. Тарасевич.-Москва: Наука, 1987. – 329 с.

4. Дацко, Т.Я. Физико-химические и адсорбционно-структурные свойства диатомита, модифицированного соединениями алюминия [Текст]/ Т.Я. Дацко, В.И. Зеленцов, Е.Е. Дворникова // Электронная обработка материалов. – Кишнев, 2011. – С. 59-68.
5. Wu, J. Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite [Текст]/ J. Wu, Y.S. Yang, J. Lin // J. Hazard Mater, 2005. – 127. – P. 196-203.
6. Khraisheh, M.A.M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite [Текст]/ M.A.M. Khraisheh, S. Al-DegsYahya, W.A.M. Mcminn // Chem. Eng. J, 2004. – 99(2). – P. 177-1843.
7. Grigoryan, K.G. Synthesis of calcium hydromonosilicate from diatomite under hydrothermal conditions and its transformation into wollastonite [Текст]/ K.G. Grigoryan, G.A. Arutunyan, L.G. Baginova, G.O. Grigoryan // Khimicheskaya Tekhnologiya, 2008. – 9. – P. 101-103.
8. Mohamedbakt, H. Elaboration and characterization of natural diatomite in aktyubinsk [Текст]/ H. Mohamedbakt, M. Burkitbayev // Kazakhstan – The open Mineralogy Journal, 2009. – 3. – P. 12-16.
9. Pantoja, M.L. The removal of arsenate from water using iron-modified diatomite (D-Fe): isotherm and column experiments [Текст]/ M.L. Pantoja, H. Jones, H. Garelick, H. G. Mohamedbakt, M. Burkitbayev // Environmental science and pollution research, 2013. – 21(1). – P. 495-506.
10. Баталова, Ш.Б. Физико-химические и каталитические свойства вермикулита [Текст]/ Ш.Б. Баталова.-Алма-Ата: Наука, 1982. – 146 с.

© А.М. Максатова, 2017