

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Убаськина Ю.А. канд. хим. наук, н. с.
ФГУП «ИРЕА», г. Москва
Фетюхина Е.Г., в.н.с.
Коростелева Ю.А., канд. хим. наук, в.н.с.
ООО НТЦ «СМИТ», г. Ульяновск

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИАТОМИТА

juliabasjo@gmail.com

Данная работа посвящена исследованию адсорбционной способности диатомита в свете возможности применения его в качестве сорбента для тонкой очистки сточных вод от растворимых органических соединений. Исследование адсорбционной способности диатомита по отношению к положительно заряженным органическим ионам, образующимся при диссоциации в воде растворимых органических соединений, в кислой среде, показало, что кремнезем диатомита практически не вносит вклад в адсорбцию ниже характерного для него значения изоэлектрической точки, при котором его поверхность заряжается положительно. Найдено, что адсорбция положительно заряженных органических ионов на диатомите определяется количеством глинистых минералов ($r = 0,85 \pm 0,02$, $p < 0,001$, $n = 20$) и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов ($r = 0,85 \pm 0,01$, $p < 0,001$, $n = 20$) в диатомите. Показано, что для эффективного использования диатомита для тонкой очистки сточных вод от растворимых органических соединений, диссоциирующих с образованием положительно заряженных органических ионов, величина адсорбции может быть увеличена путем добавления в диатомит породы, содержащей глинистые минералы, в частности, бентонита.

Ключевые слова: диатомит, бентонит, адсорбция, тонкая очистка, сточные воды.

Введение. В настоящее время, с ростом применения в промышленности и быту сложных органических соединений, растет и необходимость очистки от них сточных вод. Это связано, прежде всего, с увеличением использования растворимых в воде соединений и в связи с этим, с необходимостью применения специальных, дорогостоящих методов очистки, с использованием искусственно активированных углей, искусственных цеолитов, синтетических ионитов или мало распространенных глинистых горных пород - природных цеолитов, бентонита.

Между тем, применение широко распространенных дешевых опал-кристобалитовых пород в процессах тонкой очистки сточных вод весьма ограничено. Это обусловлено более низкими эксплуатационными характеристиками опал-кристобалитовых пород при использовании их в качестве сорбентов, по сравнению с глинистыми горными породами – цеолитами, бентонитами.

В связи с этим, целью данной работы стало исследование адсорбционной способности диатомита – опал-кристобалитовой породы, физико-химические свойства которой наиболее схожи с бентонитом и другими породами, содержащими глинистые минералы, для применения его в качестве сорбента растворимых органиче-

ских соединений в процессах тонкой очистки воды.

Методология. Материалом для исследования послужил диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области. Образцы были отобраны с поверхности, с уступов карьера с глубины 5, 10, 15 метров и из скважины с глубины 33 метра. Адсорбцию метиленового синего на диатомите, бентоните и смесях данных пород определяли по методике, приведенной в стандарте [1]. Химический состав диатомита определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL OPTIM'X. Содержание глинистых минералов и рентгеноаморфного кремнезема в диатомите определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA. Растворимость кремнекислородных соединений диатомита в щелочи определяли следующим образом: диатомит кипятили в 5%-ом растворе КОН на глицериновой бане в течение 1 часа. После отстаивания в течение суток раствор декантировали, после чего определяли содержание кремнезема в растворе кремнемолибдатным методом по методике, приведенной в стандарте [2]. Для характеристики исследуемых корреляционных зависимостей рассчитывали коэффициент Пирсона и определяли уровень значимости, используя программу Microsoft Excel и таблицы критических значений коэффициента корреляции Пирсона (r)

для различных уровней значимости и различного числа степеней свободы (размеров выборки) [3].

Основная часть. Диатомит, как и бентонит, является легкой тонкодисперсной породой, размер частиц которой не превышает 1000 мкм.

Основное различие данных пород, столь схожих по внешним проявляемым свойствам (плотности, дисперсности, цвету), состоит в химическом составе диатомита и бентонита. Диатомит примерно на 85 мас. % состоит из кремнезема. Бентонит не менее чем на 60 мас. % состоит из алюмосиликатов (минерала монтмориллонита).

Благодаря монтмориллониту, удельная поверхность которого доходит до 700 – 840 м²/г [4], удельная поверхность бентонита превышает удельную поверхность диатомита в десятки раз.

Связь между структурными слоями монтмориллонита в бентоните осуществляется за счет молекулярных сил и катионов, находящихся в межслоевом пространстве. Однако эта связь оказывается недостаточной, чтобы противостоять гидратации межслоевого пространства, поэтому структура монтмориллонита обладает внутрикристаллическим набуханием. Вследствие внутрикристаллического набухания межплоскостное расстояние в структуре монтмориллонита может изменяться в больших пределах в зависимости от влажности и состава межслоевого комплекса [4]. Поэтому бентонит, за счет содержания в нем монтмориллонита, обладает высокой удельной поверхностью и высокой сорбционной емкостью при гидратации.

В отличие от бентонита, удельная поверхность диатомита невелика – не более 32 м²/г [5].

Образовавшийся в период палеогена, диатомит представляет собой осадочную породу, состоящую из кремнезема кварца (до 7 мас. %), рентгеноаморфного кремнезема древних панцирей диатомей и глобул опала (около 70 мас. %) и алюмосиликатов глинистой фракции (до 35 масс. %), что обусловлено условиями образования и залегания диатомита [6].

Как правило, для исследования адсорбционной способности породы используют стандартную методику, заключающуюся в изучении адсорбции органического основного тиазинового красителя – метиленового синего, в кислом растворе, на образцах породы. Данная методика [1] разработана для каолина – глины, состоящей из одного или нескольких минералов группы каолинита (монтмориллонита или других слоистых алюмосиликатов).

Несмотря на широкое применение метиленового синего для исследования величины адсорбции на диатомите [7-9], результаты приме-

нения данного красителя для исследования величины адсорбции на диатомите растворимых органических соединений не могут в достаточной мере свидетельствовать об адсорбционной способности диатомита. Это связано с тем, что существует принципиальная разница между кремнеземом, составляющим основу диатомита, и алюмосиликатами глиен. Она состоит в том, что поверхность глиен ниже изоэлектрической точки (рН 5) заряжается отрицательно, поэтому в пределах рН 1 - 5 поверхность глиен сорбирует положительно заряженные ионы органических соединений, например, катион метиленового синего. Поверхность кремнезема диатомита ниже изоэлектрической точки (рН 5,4 [9], рН 5,5-5,8 [10]) заряжается положительно, в результате адсорбции ионов водорода на гидроксильных группах поверхности [11], поэтому при значениях рН менее установленной изоэлектрической точки катионы метиленового синего на поверхности диатомита практически не сорбируются.

Ранее, в работе [5] было отмечено, что существует зависимость между количеством воды в диатомите и величинами адсорбции соединений с полярными группами на диатомите: при повышении температуры обжига диатомита от 25 до 1000 °С одновременно с уменьшением количества воды (то есть, с уменьшением гидратации поверхности) на поверхности диатомита происходит снижение адсорбции на нем веществ с полярными группами, склонных к адсорбции на гидрофильных поверхностях, в частности, положительно заряженных органических ионов (например, катионов метиленового синего). Необходимо отметить, что положительно заряженные органические ионы образуются при диссоциации в воде растворимых органических соединений, потенциальных поллютантов сточных вод, которые не осаждаются механическим способом и требуют применения тонкой очистки на сорбентах.

Было выдвинуто предположение, что адсорбция катионов органических соединений на диатомите зависит от количества алюмосиликатов, или глинистых минералов, доступных для гидратации и последующей адсорбции, и не зависит от содержания кремнезема в диатомите.

Для того чтобы подтвердить данное предположение, образцы диатомита, полученные из проб, взятых на разной глубине карьера, анализировали на содержание общего кремнезема, глинистых минералов, оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, определяли количество растворимого кремнезема в щелочи, а также рентгеноаморфного кремнезема. Параллельно определяли адсорбцию метиленового синего на исследуемых образцах диатомита.

Было найдено, что с увеличением содержания общего кремнезема в диатомите, адсорбция метиленового синего на диатомите уменьшается ($r = -0,83 \pm 0,05$, $p < 0,001$, $n = 20$). Это может быть обусловлено тем, что с увеличением содержания общего кремнезема, в породе снижается количество глинистых минералов, а также оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, отвечающих за величину адсорбции метиленового синего на диатомите. Данное предположение можно подтвердить следующими заключениями, сделанными на основании анализа полученных экспериментальных данных:

- не найдено статистически достоверной зависимости адсорбции метиленового синего на диатомите от количества растворимого в щелочи кремнезема ($r = -0,51 \pm 0,24$, $p < 0,02$, $n = 23$) и количества рентгеноаморфного кремнезема в породе ($r = -0,18 \pm 0,01$, $p > 0,1$, $n = 15$);

- найдена очень высокая корреляция между содержанием общего кремнезема (основного компонента диатомита) и содержанием в диатомите глинистых минералов: чем больше общего кремнезема в диатомите, тем меньше в нем глинистых минералов ($r = -0,93 \pm 0,03$, $p < 0,001$, $n = 20$);

- найдена высокая корреляция между содержанием общего кремнезема и содержанием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в породе: чем больше содержание общего кремнезема в породе, тем меньше в ней содержание оксидов щелочных и щелочноземельных металлов ($r = -0,75 \pm 0,11$, $p < 0,001$, $n = 20$).

На основании этих данных можно сделать вывод, что, как и предполагалось ранее, кремнезем диатомита практически не вносит вклад в адсорбцию положительно заряженных органических ионов, образованных при диссоциации в воде растворимых органических соединений, в кислой среде, ниже характерного для диатомита значения изоэлектрической точки, когда его поверхность также заряжена положительно.

Величина адсорбции метиленового синего на диатомите, согласно результатам эксперимента, вероятно, достигается за счет присутствия в диатомите глинистых минералов (до 35 мас. %) и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, которые способствуют возникновению отрицательного заряда на поверхности диатомита. В доказательство этого, были найдены следующие корреляционные зависимости:

- с повышением содержания глинистых минералов в породе, адсорбция метиленового синего на диатомите повышается ($r = 0,85 \pm 0,02$, $p < 0,001$, $n = 20$);

- с повышением содержания оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, адсорб-

ция метиленового синего на диатомите повышается ($r = 0,85 \pm 0,01$, $p < 0,001$, $n = 20$). Это согласуется с данными, приведенными в обзоре [12], где указано, что присутствие щелочных металлов в материале вызывает понижение заряда на поверхности частиц. Понижение заряда вызывает увеличение адсорбции метиленового синего, ион которого заряжен положительно.

- найдена высокая корреляция между содержанием глинистых минералов и содержанием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в породе ($r = 0,73 \pm 0,05$, $p < 0,001$, $n = 20$).

Из полученных данных следует, что адсорбция положительно заряженных органических ионов, образованных при диссоциации в воде растворимых органических соединений, в кислой среде, определяется количеством глинистых минералов и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в диатомите. Сделанный вывод был дополнительно подтвержден следующим экспериментом: к пробе диатомита добавляли 1, 3, 5, 7 и 10 мас. % бентонита. Затем измеряли величину адсорбции метиленового синего на пробах нативного диатомита и бентонита, а также полученных смесей диатомита и бентонита. Было обнаружено, что существует высокая положительная корреляция между количеством бентонита в пробе диатомита и адсорбцией метиленового синего: чем выше содержание бентонита в пробе диатомита, тем выше адсорбция метиленового синего ($r = 0,99 \pm 0,01$, $p < 0,001$, $n = 21$).

Таким образом, можно заключить, что адсорбция положительно заряженных ионов органических соединений из водных растворов в кислой среде на диатомите сравнительно низкая, по сравнению с породами, состоящими из глинистых минералов (например, бентонита). Ее величина обусловлена количеством глинистых минералов и оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в диатомите, и может быть увеличена путем добавления в диатомит породы, содержащей глинистые минералы, в частности, бентонита.

Выводы. Исследование адсорбционной способности диатомита по отношению к положительно заряженным органическим ионам, образующимся при диссоциации в кислой водной среде растворимых органических соединений, показало, что кремнезем диатомита практически не вносит вклад в адсорбцию данных ионов ниже характерного для него значения изоэлектрической точки, при котором его поверхность заряжается положительно. Найдено, что адсорбция положительно заряженных органических ионов на диатомите определяется количеством в

нем глинистых минералов ($r = 0,85 \pm 0,02$, $p < 0,001$, $n = 20$) и оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов ($r = 0,85 \pm 0,01$, $p < 0,001$, $n = 20$). Для эффективного использования диатомита в целях тонкой очистки сточных вод от растворимых органических соединений, диссоциирующих с образованием положительно заряженных органических ионов, величина адсорбции может быть увеличена путем добавления в диатомит породы, содержащей глинистые минералы, в частности, бентонита.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 30036.2 – 93. Каолин обогащенный. Метод определения показателя адсорбции. М.: Изд. стандартов, 1994. 7 с.
2. ГОСТ 2642.3-2014. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида кремния (IV). М.: Стандартинформ, 2015. 20 с.
3. Fisher R.A., Frank Y. Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research, 6th ed. Edinburgh: Oliver and Boyd, 1963. 146 p.
4. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. С. 42
5. Убаськина Ю.А. Изучение компонентов воды в диатомите и их влияние на адсорбционные свойства породы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. № 4. С. 143–147.
6. Убаськина Ю.А., Арсентьев И.В., Фетюхина Е.Г., Коростелева Ю.А., Адаев Т.В. Исследование минералогического состава диатомита для его безопасной добычи и применения в промышленности // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 1. С. 128-132
7. Shawabkeh R. A., Tutunji M. F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay // Applied Clay Science. 2003. Т. 24. №. 1. С. 111-120
8. Al-Qodah Z. et al. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica // Desalination. 2007. Т. 217. №. 1. С. 212-224
9. Al-Ghouti M. A. et al. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study // Journal of Hazardous Materials. 2009. Т. 165. №. 1. С. 589-598
10. Лисин С. А. Модифицирование биогенного кремнезема и пути его использования: Автореф. дис. канд. хим. наук. Казань, 2004. С.7
11. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1988. С. 339
12. Айлер Р. Химия кремнезёма. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. Ч. 1: [пер. с англ.]. М.: Мир, 1982. С. 242.

Ubaskina J.A., Fetyukhina E.G., Korostelyova J.A.

THE RESEARCH OF ADSORPTION CAPACITY OF DIATOMITE

This work is devoted to the research of adsorption capacity of diatomite when it's used as a sorbent for fine purification of waste water from soluble organic compounds. It has been found that silica of diatomite practically does not take part in adsorption of positively charged organic ions, formed by dissociation of water-soluble organic compounds in acidic environment, below its isoelectric point, when its surface becomes positively charged. It has been shown that the adsorption of positively charged organic ions by diatomite is determined by the amount of clay minerals ($r = 0.85 \pm 0.02$, $p < 0.001$, $n = 20$) and by the amount of oxides of alkali and alkaline earth metals ($r = 0.85 \pm 0.01$, $p < 0.001$, $n = 20$) in composition of diatomite. For effective using of diatomite for fine purification of waste water, the adsorption of positively charged organic ions can be increased by adding the material containing the clay minerals (in particular bentonite) to diatomite.

Key words: diatomite, bentonite, adsorption, fine purification, waste water.

Убаськина Юлия Александровна, кандидат химических наук, научный сотрудник.

ФГУП «ИРЕА» (г. Москва)

Адрес: Россия, 107076, г. Москва, Богородский вал, д. 3.

E-mail: juliabasjo@gmail.com

Фетюхина Екатерина Геннадьевна, ведущий научный сотрудник

ООО Научно-технологический центр «Силикатные материалы и технологии» (ООО НТЦ «СМИТ»)

Адрес: Россия, 432017, Ульяновск, ул. Кузнецова, д. 4 Б

E-mail: nauka@diamix.ru

Коростелева Юлия Александровна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник

ООО Научно-технологический центр «Силикатные материалы и технологии» (ООО НТЦ «СМИТ»)

Адрес: Россия, 432017, Ульяновск, ул. Кузнецова, д. 4 Б

E-mail: nauka@diamix.ru