

ОСОБЕННОСТИ КИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МИНЕРАЛОВ ДИАТОМИТА И МОНТМОРИЛЛОНИТА

Введение. Интенсивное развитие различных отраслей промышленности, транспортной системы, активное использование сельскохозяйственных земель привели к значительному загрязнению гидросферы. Ежегодно в мире сбрасывается около 500 км³ сточных вод предприятиями черной и цветной металлургии, химической, нефтехимической, газовой, угольной, лесной, целлюлозно-бумажной промышленности, поверхностным стоком с прилегающих территорий и сельскохозяйственных угодий, пастбищ и животноводческих ферм. Поэтому очистка сточных вод от загрязняющих веществ в настоящее время остается серьезной проблемой. Для очистки сточных вод широко используются природные минеральные сорбенты. Глинистые алюмосиликаты являются наиболее распространенными порообразующими минералами земной коры, представляющие собой химические соединения с комплексным кремнекислородным каркасом и преобладающими ковалентными связями элементов. Наиболее известным и широко используемым из алюмосиликатов является минерал монтмориллонит. Свойства монтмориллонита позволяют использовать его в различных отраслях промышленности, из которых весомая доля отводится на адсорбционные процессы. Среди природных неорганических материалов интерес для использования в сорбционных процессах представляет диатомит – легкая осадочная горная порода, залежи которой широко распространены в России, в том числе в Воронежской области.

Теоретическая часть. В монтмориллоните алюмоокислородный слой соединяет два кремнекислородных слоя. Оба пакета заканчиваются «сеткой» из ионов кислорода. В связи с этим связь между пакетами слаба, межпакетное расстояние велико и в нем находятся ионы и молекулы воды. Из-за этого минерал при смачивании сильно набухает и имеет ярко выраженные сорбционные свойства. Наличие изоморфных замещений, огромная удельная поверхность (до 600 - 800 м²/г) и лёгкость проникновения ионов в межпакетное пространство обуславливает значительную емкость катионного обмена. Кристаллохимическая формула монтмориллонита, согласно [1]

$$\text{Na}_{0.33}[\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33}]\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$$

Диатомит – рыхлая землистая или слабосцементированная, пористая и легкая осадочная горная порода, образованная в основном

кремнеземистыми обломками панцирей (скелетов) диатомовых водорослей – диатомей и радиолярий. Главнейшая часть кремнеземистого панциря (скелета) - гидраты кремнезема различной степени – опалы вида $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Диатомиты озерного происхождения сложены в основной массе из цельных створок диатомовых водорослей, тогда как в породах морского происхождения преобладают разрушенные панцири [2].

Механизм сорбции загрязнений из воды на глинистых материалах сложен и включает Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия углеродных цепочек с поверхностью микрокристаллов силикатов и кулоновское взаимодействие заряженных и поляризованных молекул сорбата с положительно заряженными участками поверхности сорбента, содержащими ионы H^+ и Al^{3+} .

Сорбционные способности минералов ограничены, однако существует ряд эффективных методов химического и физического модифицирования сорбентов для увеличения и регулирования их пористой структуры, изменения химической природы поверхности [3]. Обработка минералов химическими реагентами зависит от минералогического и химического составов, количества обменных ионов, продолжительности и температуры обработки, природы и концентрации реагента и др. [4,5]. Химическая модификация заключается в воздействии на образцы химических реагентов. Условно можно говорить о «мягком» и «жестком» химическом модифицировании. В первом случае в основном происходит модифицирование поверхности («внешней» и «внутренней»), а во втором, значительно изменяется и пористость. Примером жесткого модифицирования может служить обработка глиняными растворами сильных неорганических кислот (HCl , H_2SO_4 и др). Цель работы - изучение воздействия серной кислоты различных концентраций на минералы - монтмориллонит и диатомит.

Экспериментальная часть. Объекты исследования минералы, залежи которых открыты на территории Воронежской области – монтмориллонит и диатомит. Кислотную активацию проводили раствором серной кислоты с концентрацией 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 М. Соотношение минерал: модификатор – 1 : 4. Для анализа фракцию минерала менее 0,25 мм заливали раствором кислоты и нагревали при температуре 100°C в течение 6 часов, затем промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, осадок высушивали при температуре 105°C до постоянной массы. Сорбционную способность минералов определяли по формальдегиду, который поступает в водную среду с промышленными и коммунальными сточными водами. Он содержится в сточных водах производств органического синтеза, пластмасс,

лаков, красок, строительной, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. Для адсорбции 0,5 г сорбента заливали 25 мл раствора формальдегида, в диапазоне концентраций 0,03 – 0,33 моль/л, время сорбции 2 часа, затем раствор отфильтровывали. Содержание формальдегида в растворе после адсорбции определяли сульфитным методом. Относительная ошибка определения 1-3 %.

Обсуждение результатов. Для исследуемых минералов проведен рентгеноструктурный анализ, результаты которого представлены в табл. 1

Таблица 1 Состав минералов

Породообразующий компонент	Минерал	
	Диатомит	Монтмориллонит
диатомит	60	-
монтмориллонит	30	35
каолинит	10	25
гидролюда	10	35
смешаннослойные	-	5

Исследуемые образцы содержат приблизительно одинаковое количество монтмориллонита за счет которого проявляются адсорбционные свойства минералов.

Для исследуемых минералов методом сканирующей электронной микроскопии получены фотографии поверхности, представленные на рис. 1.

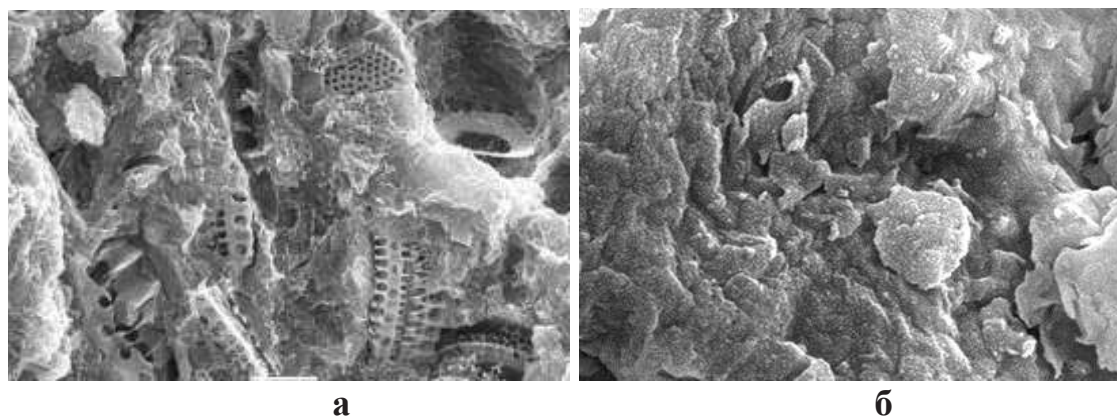


Рис. 1 Микрофотография поверхности диатомита (а) и монтмориллонита (б)

На фотографиях хорошо видна разница в структуре исследуемых минералов. На микрофотографии диатомита (рис.1а) можно отчетливо различить скелеты диатомей и разбитые частицы, также на фото различимы частицы, отличающиеся от скелетов диатомей и представляющие инородные минералы, присутствующие в диатомите. На фото

монтмориллонита (рис. 1б) видна присущая ему пластинчатость структуры.

Исследована адсорбционная способность нативных и модифицированных минералов

Таблица 2. Значения сорбции на природных и кислотоактивированных образцах

Образец	Без обработки	H ₂ SO ₄ , моль/л				
		0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
ДТ	50	48	46	43	38	36
ММ	35	56	61	59	35	20

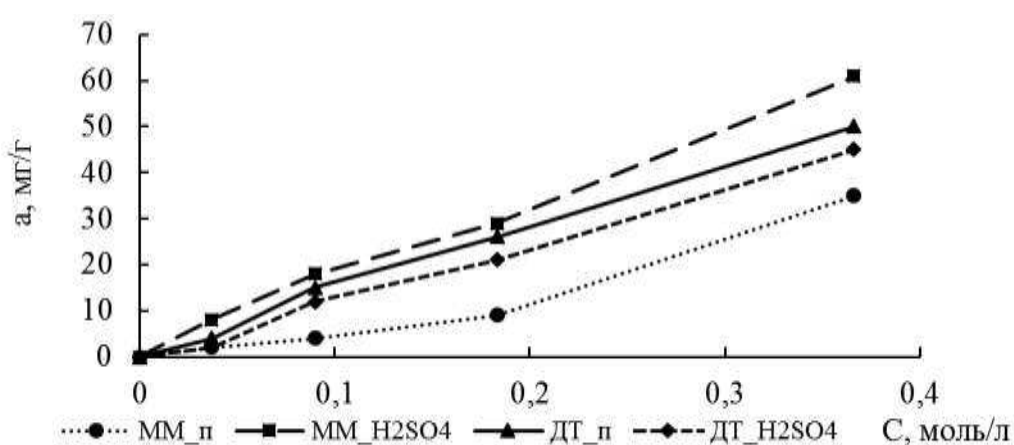


Рис.2 Изотермы адсорбции на исследуемых минералах

Сорбция на монтмориллоните увеличивается при активации кислотой, достигая максимального значения при использовании 1,0 М H₂SO₄. При обработке диатомита растворами кислоты разной концентрации не отмечается роста сорбционной способности, при использовании малых концентраций активирующей кислоты сорбция формальдегида практически не меняется в сравнении с необработанным минералом. Применение более высоких концентраций снижает сорбцию на 24-28 %.

Изотермы, полученные для всех минералов, похожи по внешнему виду; по классификации БЭТ они напоминают изотерму IV типа, характерную для сорбентов, имеющих микро и макропоры. Сорбция на кислотоактивированном монтмориллоните увеличилась в 1,7 раза по сравнению с не активированным образцом. Изотермы на природном и активированном образцах диатомита практически совпадают. Вероятно, причина такого объясняется структурой минерала. Диатомит состоит из пористых кремниевых частиц, почти не способных изменять

свойства под воздействием воды, так как застарелые кремнегели, длительно высохавшие, способны ограниченно впитывать воду. Поэтому проведение только кислотной активации может быть недостаточно для улучшения сорбционной способности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Minerals of the montmorillonite group – Their origin and relation to soils and clays / Clarence S. Ross, Sterling B. Hendricks. Washington, 1945.
2. Гончаров Ю.И., Лесовик В.С. Минералогия и петрография сырья для производства строительных материалов и технической керамики. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2001. – 181с.
3. Noyan, H., Önal, M. and Sarikaya, Y. (2007) The Effect of Sulfuric Acid Activation on Crystallinity, Surface Area, Porosity, Surface Acidity and Bleaching Power of a Bentonite. Food Chemistry, 105, 156-163.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.03.060>
4. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981. 207 с.
5. Khodosova, N. A. Adsorption of Formaldehyde from Gaseous Phase by Thermally Activated Nanoporous Celite / N. A. Khodosova, L. I. Belchinskaya, G. A. Petukhova, and O. V. Voishcheva // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2009. – Vol. 45. – No. 6. – pp. 722-727.