

УДК 541.183

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ДИАТОМОВОГО КИРПИЧА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

© 2014 В.В. Барчуков, М.Ю. Сумароков, М.В. Бузаева, Е.С. Климов

Ульяновский государственный технический университет

Поступила в редакцию 19.11.2014

Исследованы процессы физико-химического модифицирования поверхности мелкодисперсных фракций отходов диатомового кирпича. Построены изотермы и получены количественные характеристики адсорбции ионов металлов на полученном сорбенте.

Ключевые слова: *отходы, кирпич, диатомит, модифицирование, сорбент, очистка, сточные воды*

В производстве диатомового кирпича и других материалов на основе природного диатомита образуется большое количество отожженной мелкодисперсной крошки, которая используется в качестве легкого пористого теплоизоляционного материала. Мелкодисперсный отожженный диатомит характеризуется высокой пористостью, малым объемным весом, что позволяет использовать его как фильтровальный материал. Сорбционные свойства материала ограничены, поэтому необходима разработка технологических решений по их улучшению. Существует ряд эффективных методов химического и физического модифицирования сорбентов для увеличения и регулирования их пористой структуры, изменения химической природы поверхности. Химические способы модифицирования сорбентов заключаются 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 кроме природы поверхности значительно изменяется и пористость. К процессам мягкого модифицирования можно отнести модифицирование глинистыми неорганическими и органическими катионами, кремнийорганическими соединениями, азотсодержащими и другими веществами. Примером жесткого модифицирования может служить обработка глинистыми растворами сильных неорганических кислот. Этот процесс получил название

«кислотной активации». Результатом химического воздействия кислот непосредственно на структуру цеолитов является искусственное увеличение адсорбционной емкости и в какой-то мере объема эффективных пор в результате процессов dealюминирования [1].

В химии модифицирования глинистых минералов в настоящее время преобладают термохимический и кислотно-щелочной методы. При активации происходит перестройка кристаллической решетки природного сорбента, вследствие чего увеличивается объем пор. В результате взаимодействия сорбента с минеральными кислотами ионы водорода замещают периферические ионы глинистого вещества (K, Na, Ca, Mg) путем обменной адсорбции [2]. Одним из методов термохимического модифицирования является осаждение на поверхности сорбента гидроксида алюминия, обладающего сорбционными свойствами [3]. Также к методам активации и модифицирования сорбентов с целью повышения количественных характеристик сорбции относят их обработку инфракрасным и ультрафиолетовым излучением при дозировке не менее 33 кДж/м² [4].

Методика исследования. В качестве материала для физико-химического модифицирования использовали отходы производства кирпича на основе диатомита Инзенского месторождения Ульяновской области. Был изучен минералогический и химический состав исходного диатомита и отходов, в состав которых он входит. Применение диатомита основано на высоком содержании аморфной фазы оксида кремния (73%). Кроме этого, в состав диатомита входят кристаллические фазы – кварц (6%), обычная слюда (7%), монтмориллонит (10%), полевой шпат (1%) и примеси (3%). Высокое содержание минеральных примесей снижает качество продукта, а также возможности применения диатомита в сорбционной очистке.

Барчуков Валерий Васильевич, аспирант
Сумароков Максим Юрьевич, аспирант
Бузаева Мария Владимировна, доктор химических наук, профессор кафедры «Химия». E-mail: m.buzaeva@mail.ru
Климов Евгений Семенович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия». E-mail: eugen1947@mail.ru

Термохимическое модифицирование отходов (фракция 0,02-0,2 мм) сульфатом алюминия проводили следующим образом. К навеске порошка отходов (Т) добавляли раствор (Ж) технического сульфата алюминия (ГОСТ 12966-85) в соотношении Т: Ж = 1:10 таким образом, чтобы содержание алюминия в модифицированном сорбенте составляло 50 мг/г. Затем перемешивали 15 мин и доводили раствором аммиака до pH=7-8. Полученную суспензию центрифугировали (600 об/с), влажный порошок подвергали термообработке при температуре 200⁰С в течение 2 ч.

Количественные характеристики процессов адсорбции ионов металлов (цинк, медь) из растворов на полученном сорбенте были исследованы в статических условиях (соотношение Т: Ж = 1:50, время контакта – 24 ч, исходная концентрация ионов – от 1 до 100 мг/л). В фильтрате определяли остаточную концентрацию катионов. Для определения степени извлечения сорбента в динамических условиях раствор, содержащий катионы металлов с концентрацией 10 мг/л, пропускали со скоростью 2-5 мл/мин через колонку с сорбентом с высотой слоя 100 мм. Определение полной динамической сорбционной емкости модифицированного сорбента по катионам цинка и меди проводили, пропуская раствор с концентрацией катионов 100 мг/л через колонку с порошком сорбента: высота слоя 100 мм, скорость – 2 мл/мин. В фильтрате определяли остаточную концентрацию катионов металлов и строили выходные кривые сорбции.

Обсуждение результатов. Для построения изотерм адсорбции в статических условиях определили оптимальное время контакта сорбента с раствором. Извлечение катионов цинка и меди из растворов проводили в течение 24 ч. По экспериментальным результатам после установления равновесия в системе «сорбент — раствор» была рассчитана адсорбция (А) ионов из растворов с разной исходной концентрацией и построены изотермы адсорбции. Величину адсорбции растворенных веществ на твердом сорбенте и степень извлечения (α) вычисляли по уравнениям:

$$A = (C_{\text{исх}} - C)V_{\text{р-ра}} / m_{\text{сорб}}$$

$$\alpha = (C_{\text{исх}} - C) 100 \% / C_{\text{исх}}$$

где $C_{\text{исх}}$ и C – исходная и равновесная концентрация ионов в растворе; $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора; $m_{\text{сорб}}$ – масса сорбента.

Изотермы адсорбции катионов цинка приведены на рис. 1.

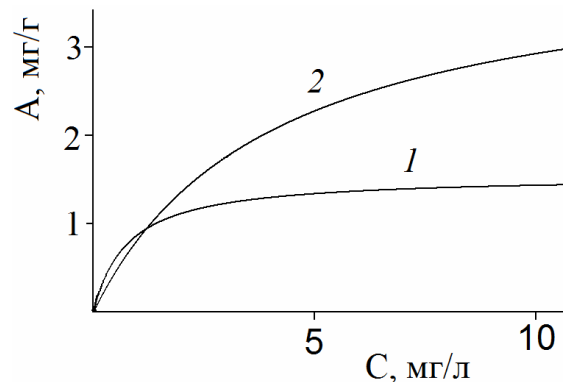


Рис. 1. Изотермы адсорбции катионов меди на отходах производства диатомового кирпича: 1 – исходных; 2 – модифицированных; А – адсорбция; С – равновесная концентрация катионов меди в растворе

Полную информацию о сорбционных свойствах изучаемого материала можно получить из уравнений адсорбции катионов металлов. Полученные изотермы формально подчиняются графическому выражению уравнения Фрейндлиха:

$$A = \beta C^{1/n},$$

где β , $1/n$ – константы.

Константы уравнения Фрейндлиха определяли графически при построении зависимости $\lg A$ от $\lg C$. Уравнения изотерм адсорбции и значения констант для ионов меди и цинка представлены в табл. 1. Рассчитанные константы уравнений адсорбции характеризуют крутизну изотермы адсорбции и степень использования сорбента. Из полученных данных следует, что степень извлечения катионов из растворов имеет невысокие значения при использовании исходных отходов. Модифицированный продукт характеризуется достаточно высокими значениями степени извлечения от 85% до 99% в зависимости от исходной концентрации.

Таблица 1. Адсорбция ионов цинка и меди на отходах производства диатомового кирпича:
α – степень извлечения

Сорбент	Катион	α, %	Уравнение адсорбции, А
исходный	цинк	47 - 89	$0,10 \cdot C^{0,31}$
	медь	53 - 80	$1,35 \cdot C^{0,27}$
модифицированный	цинк	85 - 98	$0,07 \cdot C^{0,58}$
	медь	85 - 99	$1,26 \cdot C^{0,54}$

При изучении свойств полученного сорбента в динамических условиях фильтрацию растворов солей меди и цинка проводили через колонку с сорбентом с высотой слоя 100 мм. На основании полученных данных определяли степень извлечения и строили выходные кривые для определения динамических характеристик процесса адсорбции, при этом степень извлечения ионов превышала 92% для меди, 87% – для цинка при исходной концентрации катионов 10 мг/л. Степень извлечения катионов из растворов немодифицированным сорбентом при данных условиях (исходная концентрация, скорость пропускания жидкости) не превышала 60%.

При исходной концентрации катионов 100 мг/л была определена полная динамическая емкость. При пропускании очищаемого раствора через колонку с сорбентом до проскока катионов рассчитанная динамическая сорбционная емкость модифицированного сорбента по ионам меди составила 42 мг/г, по ионам цинка 51 мг/г.

Выводы: модифицирование отходов производства диатомового кирпича обработкой сульфатом алюминия приводит к увеличению удельной поверхности и степени извлечения катионов металлов в 1,5 раза. В статических

условиях степень извлечения достигает 98% для цинка и 99% для меди. Динамическая сорбционная емкость модифицированного сорбента по ионам меди и цинка составила 42 и 51 мг/г соответственно. Отходы производства диатомового кирпича после физико-химического модифицирования могут быть рекомендованы к использованию в качестве сорбентов для очистки технологических жидкостей и сточных вод от ионов тяжелых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Челищев, Н.Ф. Алюмосиликатный адсорбент «Силалит» и способ его получения // Патент России №2035994. 27.05.1995.
2. Клочков, Е.П. Модифицирование природных минеральных систем для очистки воды от радионуклидов / Е.П. Клочков, В.И. Павленко, П.В. Матюхин, А.В. Ястребинская // Современные проблемы науки и образования. 2012. №6. С. 32-35.
3. Климов, Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е.С. Климов, М.В. Бузаева. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
4. Дудина, С.Н. Научные ведомости. Серия Естественные науки, 2013. № 24 (167), Вып. 25. С. 131-134.

PHYSICAL AND CHEMICAL MODIFYING THE DIATOMACEOUS BRICK PRODUCTION WASTES FOR USE AS SORPTION MATERIAL

© 2014 V.V. Barchukov, M.Yu. Sumarokov, M.V. Buzayeva, E.S. Klimov

Ulyanovsk State Technical University

Processes of physical and chemical modifying of a surface of diatomaceous brick waste fine fractions are investigated. Isotherms are constructed and quantitative characteristics of metals ions adsorption on the received sorbent are received.

Key words: waste, brick, diatomite, modifying, sorbent, cleaning, sewage

Evgeniy Barchukov, Post-graduate Student
Maxim Sumarokov, Post-graduate Student
Maria Buzayeva, Doctor of Chemistry, Professor at the
Chemistry Department. E-mail: m.buzayeva@mail.ru
Evgeniy Klimov, Doctor of Chemistry, Professor, Head of
the Chemistry Department. E-mail: eugen1947@mail.ru