

Убаськина Ю.А., канд. хим. наук, н.с.
НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, г. Москва
Коростелева Ю.А., канд. хим. наук, в.н.с.
ООО НТЦ «СМИТ», г. Ульяновск

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ДИАТОМИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

juliabasjo@gmail.com

Работа посвящена исследованию возможности практического применения диатомита для очистки сточных вод. Отмечено, что для повышения эффективности очистки сточных вод с помощью диатомита необходимо выбирать такие значения среднего диаметра частиц породы, при которых одновременно достигаются оптимальные значения проницаемости и адсорбции. Найдено, что при увеличении температуры прокаливанию диатомита проницаемость его возрастает, так как возрастает средний диаметр частиц диатомита, а величина адсорбции растворенных веществ из водного раствора уменьшается за счет увеличения количества молекул воды, поглощенных из раствора. Установлено, что при поглощении прокаленными образцами диатомита воды происходит гидролиз реакционноспособных силоксановых связей на поверхности диатомита, что приводит к увеличению растворимости кремнезема и уменьшению количества активных центров адсорбции на поверхности диатомита. На основании полученных данных разработаны рекомендации по практическому применению диатомита для очистки сточных вод.

Ключевые слова: диатомит, проницаемость, адсорбция, водопоглощение, растворимость кремнезема, очистка, сточные воды

Введение. Проблема очистки сточных вод с помощью адсорбентов до сих пор является актуальной, несмотря на всестороннюю проработанность вопроса. Это связано, прежде всего, с неэффективностью применяемых адсорбентов и фильтрующих материалов, которая состоит в высокой длительности стадии адсорбционной очистки и необходимости использования дополнительного оборудования. Как правило, доочистка сточных вод производится с помощью химических реагентов и в блоках биологической очистки с помощью активного ила. В результате недостаточно высокой степени очистки сточных вод в открытые водоемы попадает большое количество тонкорастворенных примесей, в том числе, солей тяжелых металлов, органических соединений, в частности, ПАВ. По данным Федеральной службы государственной статистики, сброс загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты Российской Федерации составляет 14–16 млрд. м³ в год [1]. В связи с этим, необходимо отметить высокую потребность производственных, сельскохозяйственных предприятий и коммунальных служб Российской Федерации в эффективных адсорбентах и фильтрующих материалах.

Ранее в работах [2–5] была показана возможность применения диатомита – опал-кристаллитовой породы, состоящей из диатомового ила, глинистой и песчано-алевритовой фракций, в качестве эффективного адсорбента для очистки сточных вод. Вместе с тем, несмот-

ря на достаточно хорошо изученные теоретические основы, вопросы практического применения диатомита для очистки сточных вод остаются открытыми.

Целью данной работы стало исследование возможности практического применения диатомита для очистки сточных вод.

Методология. В качестве объекта исследования использовали карьерный диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области. Для получения прокаленных образцов, образцы карьерного диатомита нагревали в течение часа в электропечи сопротивления ТК 540-1300.L.BП при температурах 100–1400 °С, с шагом 100 °С. Значения среднего диаметра частиц диатомита определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц Fritsch Analysette 22. Величину адсорбции метиленового синего из водного раствора на диатомите определяли по методике, приведенной в стандарте [6]. Величину водопоглощения прокаленных образцов диатомита определяли по методике, приведенной в стандарте [7]. Величину растворимости прокаленных образцов диатомита определяли следующим образом. Прокаленный образец диатомита выдерживали в течение 15 суток в растворе Рингера в термостате при 25 °С. Затем раствор декантировали, после чего определяли в нем содержание кремнезема кремнемолибдатным способом по методике, приведенной в стандарте [8]. Для характеристики исследуемых корреляционных зависимостей рассчитывали коэффициент Пирсо-

на 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) [9]. При регрессионном анализе полученных зависимостей для определения функции регрессии, ее коэффициента детерминации R^2 и стандартного отклонения s использовали программу Advanced Grapher 2.2.

Основная часть. Основными требованиями к адсорбентам, применяемым в очистке сточных вод, являются высокая проницаемость, определяющая скорость фильтрации флюида через слой адсорбента, и большая величина адсорбции, определяющая качество очистки флюида. Как следует из определения проницаемости, с уменьшением среднего диаметра частиц материала, величина проницаемости уменьшается. Тогда как из понятия адсорбции следует, что с ростом удельной поверхности и уменьшением среднего диаметра частиц адсорбента величина адсорбции возрастает. Таким образом, для того, чтобы увеличить проницаемость, необходимо увеличить средний диаметр частиц адсорбента, а для того, чтобы увеличить адсорбцию, необходимо уменьшить средний диаметр частиц адсорбента.

Эта закономерность подтверждается и на примере сильнопористого тонкодисперсного диатомита.

При анализе имеющихся литературных данных о соотношении проницаемости диатомита и среднего диаметра его частиц [10], было обнаружено, что с уменьшением среднего диаметра частиц диатомита от 77 до 12,80 мкм величина проницаемости его уменьшается от 10 до 0,1 Дарси ($r=0,986$, $p<0,001$, $n=10$) по линейному закону:

$$k = 0,16 * d - 2,6 \quad (1)$$

где k – проницаемость, Дарси, d – средний диаметр частиц, мкм ($R^2=0,97$, $s=0,50$).

Величину адсорбции органических соединений на диатомите исследовали на примере адсорбции органического основного тиазинового красителя – метиленового синего. Было найдено, что с уменьшением среднего диаметра частиц диатомита с 11,87 до 2,97 мкм величина адсорбции метиленового синего на диатомите увеличивается от $46,43 \pm 1,98$ до $75,98 \pm 3,24$ мг/г диатомита ($r= -0,990 \pm 0,010$; $p<0,001$, $n=12$) по линейному закону:

$$\Gamma = -3,37 * d + 86,71 \quad (2)$$

где Γ – адсорбция МС, мг/г диатомита, d – средний диаметр частиц, мкм ($R^2=0,90$, $s=4,24$).

Таким образом, для повышения эффективности стадии адсорбционной очистки сточных вод необходимо подбирать такие значения среднего диаметра частиц диатомита, при которых одновременно достигаются максимально возможные (оптимальные) значения проницаемости и адсорбции. Например, для данных значений проницаемости в диапазоне от 12,80 до 77 мкм и величины адсорбции метиленового синего, изменяющейся в диапазоне от $46,43 \pm 1,98$ до $75,98 \pm 3,24$ мг/г диатомита, оптимальное значение среднего диаметра частиц диатомита составляет 25,3 мкм (точка пересечения прямых, соответствующих уравнениям (1) и (2)). Однако достигаемые при этом значения адсорбции и проницаемости весьма небольшие.

Для исследования возможности увеличения проницаемости породы, диатомит прокачивали при температурах от 100 до 1400 °С. Было обнаружено, что при увеличении температуры прокачивания от 100 до 1400 °С средний диаметр частиц диатомита возрастает от $15,94 \pm 0,08$ до $109,52 \pm 0,49$ мкм ($r=0,925 \pm 0,001$, $p<0,001$, $n=28$) по степенному закону:

$$d = 1,13 * t^{0,63} \quad (3)$$

где t – температура прокачивания диатомита, °С ($R^2=0,93$, $s=8,55$).

Таким образом, при увеличении температуры прокачивания средний диаметр частиц диатомита, а, следовательно, и проницаемость, возрастают.

Было исследовано изменение величины адсорбции метиленового синего на диатомите от температуры прокачивания породы. Было найдено, что при увеличении температуры прокачивания диатомита от 100 до 1000 °С величина адсорбции метиленового синего из раствора на диатомите уменьшается от $34,24 \pm 1,04$ до $0,56 \pm 0,01$ мг/г диатомита ($r= -0,920 \pm 0,001$; $p<0,001$, $n=20$).

Можно сделать вывод, что вследствие увеличения значения среднего диаметра частиц диатомита при росте температуры прокачивания породы проницаемость диатомита увеличивается, а адсорбция веществ из раствора на диатомите уменьшается.

Было выдвинуто предположение, что адсорбция веществ из раствора на диатомите также уменьшается из-за того, что активные поверхностные реакционноспособные гидроксильные центры, образующиеся при прокаливании на поверхности диатомита, в первую очередь, адсорбируют из раствора не растворенное вещество (в данном случае – метиленовый синий), а молекулы растворителя (воды), как это было показано на образцах прокаленного силикагеля

в работе [11]. В работах [12, 13] было показано, что даже после прокаливания при 1000 °С кремнезем не становится гидрофобным и способен к регидратации за счет водопоглощения (адсорбции молекул воды).

Была исследована зависимость водопоглощения диатомита от температуры прокаливания породы от 100 до 1400 °С. Было обнаружено, что при увеличении температуры прокаливания от 100 до 1000 °С водопоглощение диатомита линейно возрастает от 149,77±0,34 до 203,23±0,13 % ($r=0,905\pm0,002$; $p<0,001$, $n=20$), согласно уравнению линейной регрессии:

$$W = 0,048 * t + 141 \quad (4)$$

где W – водопоглощение, % ($R^2=0,81$, $s=6,65$).

Было найдено, что при увеличении температуры прокаливания от 1000 до 1400 °С водопоглощение уменьшается от 203,23±0,13 до 87,83±0,30 % ($r= -0,989\pm0,001$; $p<0,001$, $n=10$), согласно уравнению линейной регрессии ($R^2=0,98$, $s=6,20$):

$$W = -0,28 * t + 486 \quad (5)$$

Уменьшение величины водопоглощения с увеличением температуры прокаливания от 1000 до 1400 °С, может быть обусловлено тем, что молекулы воды адсорбируются только на гидроксильной поверхности диатомита (до 1000 °С), но не на силоксановой (от 1000 до 1400 °С), что совпадает с выводами, сделанными относительно поверхности кремнезема авторами работ [14, 15].

Таким образом, предположение о том, что адсорбция веществ из раствора на диатомите также уменьшается из-за того, что активные поверхностные реакционноспособные гидроксильные центры, образующиеся при прокаливании диатомита, в первую очередь, адсорбируют из раствора не растворенное вещество (в данном случае – метиленовый синий), а молекулы растворителя (воды), подтверждается.

Было выдвинуто предположение, что прокаливание диатомита приводит к удалению свободной, а также физически и химически связанной воды, как указано в работе [12], что вызывает увеличение напряжения силоксановых связей на поверхности диатомита. Вследствие этого при поглощении прокаленными образцами диатомита молекул воды происходит гидролиз данных связей, приводящий к образованию растворимых форм кремнезема, количество которых в растворе повышается. При этом количество активных центров адсорбции на поверхности диатомита может уменьшиться. Было исследовано влияние температуры прокаливания на растворимость кремнезема диатомита. Было обнару-

жено, что при изменении температуры прокаливания от 100 до 500 °С растворимость кремнезема диатомита возрастает от 51,0±1,0 до 78,0±3,0 мг/л по показательному закону ($R^2=0,62$, $s=6,36$):

$$X = 45,1 * 1.0008^t \quad (6)$$

где X – растворимость кремнезема диатомита, мг/л.

При изменении температуры прокаливания от 500 до 900 °С растворимость кремнезема диатомита возрастает от 78,0±3,0 до 212,5±2,5 мг/л по экспоненциальному закону ($R^2=0,99$, $s=0,36$):

$$X = 11,4 * e^{0,0033*t} \quad (7)$$

Обобщая, можно отметить, что при изменении температуры прокаливания от 100 до 900 °С, растворимость кремнезема диатомита возрастает от 51,0±1,0 до 212,5±2,5 мг/л ($r=0,888\pm0,001$; $p<0,001$, $n=18$). При изменении температуры прокаливания от 900 до 1000 °С, растворимость кремнезема диатомита линейно уменьшается от 212,5±2,5 до 20,5±0,5 мг/л ($R^2=0,99$, $s=0,21$):

$$X = -1,92 * x + 1940,5 \quad (8)$$

Таким образом, как и было предположено, после прокаливания породы при температуре от 100 до 900 °С происходит увеличение растворимости кремнезема диатомита, которое вызвано увеличением количества реакционноспособных силоксановых связей на поверхности диатомита вследствие прокаливания породы и последующего гидролиза данных связей при водопоглощении. При этом количество активных центров адсорбции на поверхности диатомита уменьшается.

Можно сделать вывод, что при увеличении температуры прокаливания диатомита вышеуказанные процессы приводят к снижению величины адсорбции веществ из раствора на диатомите и повышению величины проницаемости породы.

На основании полученных данных с целью практического применения диатомита для очистки сточных вод можно рекомендовать следующее.

Карьерный диатомит, не обработанный термически, обладающий высокими показателями адсорбции и низкими значениями проницаемости, может быть использован в качестве адсорбента для тонкой очистки сточных вод в стационарном режиме, в процессах очистки воды, где не требуется высокая скорость фильтрации, например, в отстойниках. При этом использование диатомита в качестве адсорбента для тонкой очистки сточных вод, в отличие от обычно применяемого в этих целях активного

ила, не требует соблюдения оптимального температурного режима, присутствия в сточных водах органического углерода, биогенных элементов, микроэлементов; отсутствия токсичных для микроорганизмов веществ; обязательного присутствия в воде кислорода и интенсивности аэрации. Несомненным преимуществом применения диатомита для тонкой очистки сточных вод от органических соединений является возможность восстановления адсорбционных свойств диатомита после прокаливании при 200–500 °С. Диатомит, использованный для тонкой очистки сточных вод от катионов тяжёлых металлов, может быть регенерирован или утилизирован одним из способов, приведенных в работе [16] (химическим, экстракционным, фитореабилитационными методами, методом электростатической ионизации в вакууме).

Прокалённый диатомит, имеющий относительно высокую проницаемость при достаточно низкой величине адсорбции, может применяться в качестве фильтровального материала для грубой очистки воды, используемой в бассейнах, аквариумах, дельфинариях. Возможно применение диатомита в качестве фильтровального материала для очистки воды в виде гранул фракций 0,5-0,9, 0,8-2,0, 1,0-4,0, 3,0-6,0 мм, получаемых в промышленных условиях путем классификации гранул после сушки и прокаливании карьерного диатомита в сушильном барабане и вращающейся печи при 1100 °С.

Выводы. Для повышения эффективности очистки сточных вод с использованием диатомита в качестве адсорбента необходимо подбирать такие значения среднего диаметра его частиц, при которых одновременно достигаются максимально возможные (оптимальные) значения проницаемости и адсорбции. Повышения проницаемости можно достигнуть путем увеличения температуры прокаливании диатомита, так как при этом возрастает средний диаметр его частиц. При увеличении температуры прокаливании величина адсорбции веществ из раствора на диатомите уменьшается за счет поглощения его поверхностью молекул воды из раствора. Установлено, что после прокаливании диатомита при температуре от 100 до 900 °С происходит увеличение количества реакционноспособных центров на его поверхности. При адсорбции прокалёнными образцами диатомита молекул воды из раствора происходит гидролиз реакционноспособных силоксановых связей, что приводит к увеличению количества растворимых форм кремнезема в растворе и уменьшению количества активных центров адсорбции. В связи с этим, рекомендуется использовать обладающий высокими показателями адсорбции и низкими

значениями проницаемости, не обработанный термически карьерный диатомит в качестве адсорбента для тонкой очистки сточных вод в отстойниках, на замену активному илу. Рекомендуется применять прокалённый диатомит, имеющий относительно высокую проницаемость при достаточно низкой величине адсорбции в качестве фильтровального материала для грубой очистки воды, используемой в бассейнах, аквариумах, дельфинариях. Для увеличения проницаемости прокалённый диатомит можно использовать в виде гранул.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Охрана окружающей среды в России. 2016: Стат. сб./Росстат. М., 2016. С.58.
2. Shawabkeh R.A., Tutunji M.F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay // *Applied Clay Science*. 2003. V. 24. №. 1. P. 111–120.
3. Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A., Ahmad M.N., Allen S. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study // *Journal of hazardous materials*. 2009. V. 165. №. 1. P. 589–598.
4. Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A. M., Allen S.J., Ahmad M.N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth // *Journal of Environmental Management*. 2003. V. 69. №. 3. P. 229–238.
5. Убаськина Ю.А., Коростелева Ю.А. Адсорбция катионов и анионов органических соединений на поверхности диатомита // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2016. №10. С. 172–178.
6. ГОСТ 30036.2–93. Каолин обогащенный. Метод определения показателя адсорбции. М.: Изд. стандартов, 1994. 7 с.
7. UNI CEN/TS 15366. Winter and road service area maintenance equipment - solid absorbents intended for road usage. Brussels: European Committee For Standardization, 2009. 22 p.
8. ГОСТ 2642.3–2014. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида кремния (IV). М.: Стандартинформ, 2015. 20 с.
9. Fisher R.A., Frank Y. *Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research*, 6th ed. Edinburgh: Oliver and Boyd, 1963. 146 p.
10. Hendricks D. W. *Water treatment unit processes: physical and chemical*. Boca Raton: CRC press, 2006. С. 720
11. Жданов С.П. Об явлении необратимого гистерезиса изотерм сорбции воды на пористом стекле // *ДАН СССР*. 1949. Т. 68. № 1. С. 99–102.
12. 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.

13. Агзамходжаев А.А., Журавлев Л.Т., Киселев А.В., Шенгелия К.Я. Регидроксилирование поверхности аморфных кремнеземов // Коллоидный журнал. 1974. Т. 36. №6. С. 1145–1148.

14. Young G.J. Interaction of water vapor with silica surfaces // Journal of colloid science. 1958. Т.

13. №. 1. С. 67–85.

15. Young G.J., Bursh T.P. Immersion calorimetry studies of the interaction of water with silica surfaces // Journal of Colloid Science. 1960. Т. 15. №. 4. С. 361–369.

16. Пахненко Е.П. Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения : учебное пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. С. 88–92.

Ubaskina J.A., Korostelyova J.A.

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF PRACTICAL USE OF DIATOMITE FOR WASTEWATER TREATMENT

The article is dedicated to the study of the practical application of diatomite for wastewater treatment. We have noted that in order to increase the efficiency of wastewater treatment by diatomite, it is necessary to choose such values of the average diameter of the rock particles at which the optimal values of permeability and adsorption are concurrently achieved. We have found that as the temperature of calcination of diatomite increases, its permeability increases, since the average diameter of the diatomite particles increases. The value of adsorption of dissolved substances from the aqueous solution decreases due to an increase in the number of water molecules which are adsorbed from the solution on the surface of diatomite. It was found that when water is absorbed by calcined diatomite samples on the diatomite surface occurs the hydrolysis of reactive siloxane bonds that causes increase in the solubility of silica and decrease in the number of active adsorption sites on the diatomite surface. Basing on the data obtained, we have developed recommendations for the practical application of diatomite for wastewater treatment.

Key words: diatomite, permeability, adsorption, water absorption, silica solubility, treatment, waste water.

Убаськина Юлия Александровна, кандидат химических наук, научный сотрудник.
ФГУП «ИРЕА».

Адрес: Россия, 107076, г. Москва, Богородский вал, д.3
E-mail: juliabasjo@gmail.com

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: jkorostelyova@yandex.ru