

## ЭЛЕКТРООБРАБОТКА ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

*Институт прикладной физики АН РМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

### **Введение**

Природные сорбенты (бентониты, диатомиты и др.), а также активированный уголь играют значительную и всевозрастающую роль в интенсификации процессов очистки водных растворов от неорганических и органических примесей. Однако не все они в естественном состоянии обладают достаточной поглощающей способностью по отношению к парам, жидкостям и растворенным веществам. Требования, предъявляемые к природным сорбентам, самые разнообразные – высокая сорбционная емкость, хорошая избирательность, легкая регенерация, механическая прочность гранул, фильтрующая способность, каталитическая активность. Для придания природным сорбентам оптимальных физико-химических, каталитических и адсорбционных свойств их активируют или модифицируют. Среди методов активации природных сорбентов широкое применение нашли термическая активация, обработка кислотами и щелочами, неорганическими и органическими веществами, гидротермальная обработка [1–5].

При термической обработке бентонита и диатомита основное внимание исследователей было обращено на определение оптимальной температуры активации [6–8]. Однако среди изученных работ нет четко установленной температуры активации сорбентов, она колеблется в широких пределах – от 110 до 700<sup>0</sup>С. Это вполне объяснимо, поскольку сорбенты имеют различную природу, исходный минералогический состав и генезис. Что касается механизма термической активации, общепризнано, что повышение адсорбционной способности сорбентов при термообработке обусловлено удалением адсорбированной и конституционной воды, то есть увеличением общей пористости.

Близко к термической активации стоит метод гидротермального модифицирования природных сорбентов – обработка в парах воды при высоких температурах и давлении [2, 9, 10]. При гидротермальной обработке происходят растворение мелких частиц вещества и осаждение их на поверхности более крупных, что приводит к изменению удельной поверхности и увеличению сорбционного объема пор. В состав природных адсорбентов, как правило, входят гидроксиды металлов, которые при гидротермальной обработке претерпевают различные фазовые переходы, приводящие зачастую к аморфизации структуры минерала, что также сопровождается увеличением их активности. С помощью термо- и гидротермальной обработок можно в довольно широких пределах модифицировать природные сорбенты, придавая им селективность по отношению к тем или иным растворенным веществам. Однако следует отметить, что, применяя эти методы, приходится иметь дело с высокими температурами и давлениями, что само по себе небезопасно и требует сложного аппаратного оформления.

Наиболее распространена кислотная активация природных сорбентов. Оптимальные условия активации кислотами минералов, при которых достигается их наибольшая адсорбционная активность, находятся путем опыта. При изучении процесса кислотной активации природных сорбентов исследователями установлена существенная зависимость их адсорбционной способности от природы кислоты, ее концентрации, соотношения Т:Ж, продолжительности обработки, минералогического состава и размера исходных частиц адсорбента [1–4, 7, 8]. Как правило, при кислотной активации сорбентов используют 15–20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или 10–15% HCl, взятых в количестве 50% от воздушно-сухой навески, длительность обработки составляет 2–6 часов. Имеются сведения об использовании активации глин фосфорной кислоты [6]. Ее механизм сводится к растворению и вымыванию катионов щелочных и щелочноземельных металлов – Na, K, Ca, Mg [1, 2, 6, 7, 11–13] из каркаса минерала. Кроме того, ионы водорода, проникая внутрь структуры минерала, частично ее разрушают и вытесняют ионы Al, Fe и др. Как ионы водорода, так и ионы алюминия занимают обменные позиции

и создают обменную (H, Al) активность сорбента. Этот же процесс является одним из недостатков кислотной активации, в результате чего происходит удаление значительного количества оксида алюминия из матрицы сорбентов, их активность и стабильность падают. Другим недостатком, отмеченным исследователями, является потеря механической прочности сорбента после его кислотной активации.

Активация минеральных природных сорбентов с применением щелочей и извести отражена во многих работах [2, 6, 7, 14, 15]. В них подробно исследованы условия активации, механизм и химия процесса. Под действием щелочей происходят диспергирование первичных частиц и повышение содержания коллоидной фракции в суспензии, что изменяет ее физико-химические и механические свойства. В некоторых случаях при активации щелочами возможно образование новых фаз (например, алюмосиликатов), которые по своим химическим и адсорбционно-структурным свойствам резко отличаются от исходного минерала и обладают, как правило, большей адсорбционной способностью. Однако вымывание мелких фракций сорбента, ведущее к разрушению структуры и уменьшению адсорбционной емкости, ограничивает применение щелочной активации.

Модифицирование природных сорбентов путем обменной реакции с органическими веществами известно не так давно [11–13]. Путем подбора органических катионов этот метод дает возможность получать органомфильные минеральные сорбенты с широким диапазоном адсорбционной активности и различной степенью избирательности. Замена неорганических катионов минерала на органические сопровождается разрыхлением его кристаллической решетки, увеличением его удельной поверхности и сорбционной активности.

Метод химического модифицирования минеральных сорбентов позволяет шире регулировать степень изменения их структуры – от незначительных, за счет ионного обмена в слоистой структуре бентонита, до глубокой деструкции при длительном воздействии химических реагентов, в том числе фтора.

Сравнительно небольшое число работ посвящено активации бентонитов электрохимическими методами [16–19]. Суспензию (20%) обрабатывали в катодной камере электролизера при плотности тока  $300 \text{ mA/cm}^2$ . В результате удельная поверхность бентонита увеличивается на 30–40%, достигается максимальная адсорбционная емкость по альбумину [17] и по мутящим веществам яблочного сока [16]. Широкое применение этого метода при обработке суспензий бентонита и диатомита в анодной камере и в бездиафрагменной ячейке может дать новые данные, касающиеся адсорбционно-структурных особенностей этих сорбентов и их изменений в условиях электрообработки.

Метод электрообработки (ЭО), предложенный авторами [20, 21], позволяет проводить обработку суспензий сорбентов в ячейках простой конструкции при нормальных температуре и давлении. На примере обработки гидроксидов алюминия и железа в бездиафрагменном электролизере с графитовым анодом и катодом из нержавеющей стали при удельных расходах количества электричества 20–40 К/кг авторы показали, что с помощью ЭО можно существенно увеличить адсорбционную активность сорбентов по отношению к ионам селена и фтора [22–24], удельную поверхность и объем сорбирующих пор и изменить их физические и коллоидно-химические свойства (размер первичных частиц, седиментационный объем геля, плотность поверхностного заряда частиц).

Поскольку в состав большинства природных минеральных сорбентов в качестве основного составляющего входят оксиды алюминия и кремния, можно ожидать, что наблюдаемые закономерности изменения под воздействием ЭО физико-химических и адсорбционно-структурных свойств синтетических гидроксидов алюминия и железа окажутся справедливыми и по отношению к природным минералам, и в частности к бентониту и диатомиту.

В связи с этим применяли ЭО бентонита и диатомита для изменения свойств и возможности их использования как адсорбентов для извлечения таких вредных примесей, как селен и фторид-ионы, содержащихся в природных водах Молдовы.

#### **Методика эксперимента**

Электрообработке (под ЭО авторы подразумевают воздействие на водную дисперсию минерала всего комплекса продуктов электролиза – растворимых и газообразных, влияние же электрического поля из-за того, что процесс велся в электролите, во внимание не принималось) подвергали 1% водные суспензии бентонита и диатомита фракций менее 0,25 мм. Бентонит для исследований был взят из месторождения Ларгуца (Молдова). По своему минералогическому составу он представляет собой слоистый глинистый минерал с содержанием (в %):  $\text{SiO}_2$  – 65,3,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 12,1,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,78,  $\text{CuO}$  – 1,92,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  находились в пределах 2–3% каждый, потери при прокаливании составили 10,3%. Изучаемый диатомит был из месторождения Вышкауцы (Молдова). Диатомит представляет собой окаменевшие скелеты ископаемых диатомовых водорослей и является рентгеноструктурной

разновидностью опала; глинистая фракция в образце представлена монтмориллонитом, имеется также примесь кальцита. Содержание  $\text{SiO}_2$  – 83,3%, потери при прокаливании составили 9,8%. Навески всех образцов предварительно выдерживали в воде в течение 24 часов. Для эксперимента брали 100 мл суспензии, помещали в электролизную ячейку с графитовым анодом и катодом из нержавеющей стали и проводили ЭО при плотностях тока  $10\text{--}30 \text{ mA/cm}^2$  при постоянном перемешивании со скоростью 400 об/мин в течение 5–20 минут. Конструкция электролизной ячейки позволяла проводить катодную ( $\text{H}_2$ ) и анодную ( $\text{O}_2$ ) обработки суспензии с применением электропроводной ионитовой мембраны, а также без нее ( $\text{H}_2+\text{O}_2$ ). После этого образцы отмывали, высушивали на воздухе при комнатной температуре, затем в сушильном шкафу при температуре  $110^\circ\text{C}$  и выдерживали в эксикаторе с  $\text{CaCl}_2$  до использования в экспериментах. Часть образцов направляли для исследования их физико-химических и адсорбционно-структурных свойств, на других проводили опыты по адсорбции фтора и селена.

На образцах сорбентов были сняты изотермы адсорбции–десорбции паров метанола (рис. 1), и из них рассчитаны адсорбционно-структурные характеристики (удельная поверхность, сорбционный объем и радиус пор), представленные в табл. 1. Исследованы химический и минералогический составы обработанных и исходных сорбентов (табл. 3, 4), а также их обменная емкость [25] и электрокинетический потенциал [26] (табл. 5). Изменение размеров частиц изученных сорбентов при ЭО исследовали по скорости седиментации их в гравитационном поле [27] (рис.2).

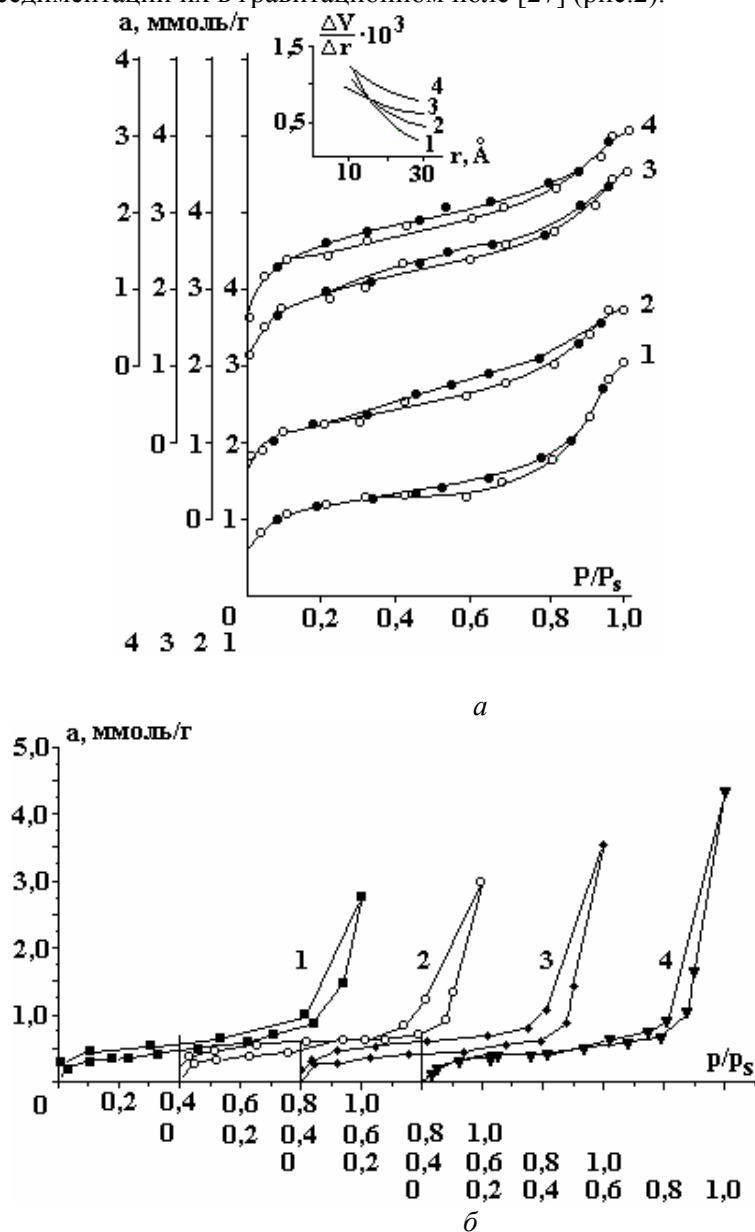


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции паров метанола при  $20^\circ\text{C}$  образцами бентонита (а): 1 – Б (исх.); 2 – Б ( $\text{H}_2$ ); 3 – Б ( $\text{O}_2$ ); 4 – Б ( $\text{H}_2+\text{O}_2$ ) и диатомита (б): 1 – Д<sub>исх.</sub>; 2 – Д ( $\text{H}_2+\text{O}_2$ ); 3 – Д ( $\text{O}_2$ ); 4 – Д ( $\text{H}_2$ )

Эксперименты по адсорбции фтора и селена проводили в статических условиях при комнатной температуре, постоянном перемешивании при pH = 5,5–6,5, время контактирования составляло 20 минут, соотношение Т:Ж=1:100. Адсорбцию проводили из растворов Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> (концентрация 21,7 мкгSe/л) и NaF (концентрация 22 мг/л), приготовленных на дистиллированной воде. Концентрации ионов соответствовали их содержанию в природных подземных водах региона. Адсорбцию фтора проводили из ацетатного буферного раствора, содержание фтора контролировали с помощью рН метра рН-121 с фтор-селективным электродом. Точность измерения составляла 2·10<sup>-4</sup> М/л. При адсорбции селена рН корректировали растворами NaOH и HNO<sub>3</sub>, в качестве фонового электролита использовали 1 М раствор NaNO<sub>3</sub>, селен определяли атомно-абсорбционным методом на приборе Perkin-Elmer 403 в беспламенном режиме атомизации в графитовой кювете HGA-72. Чувствительность метода 0,1 мкг/л Se, относительная погрешность измерения составляла 15%. Результаты представлены в табл. 6.

### Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, все изотермы адсорбции паров метанола на бентоните и диатомите имеют S-образный вид и капиллярно-конденсационный гистерезис, что свидетельствует об их неоднородно-пористой структуре. Начальные участки изотерм для бентонита отвечают обратимому адсорбционному равновесию, правее точки начала гистерезиса сорбционное равновесие необратимо. Поэтому в зоне капиллярной конденсации, которая распространяется на довольно большую область относительных давлений, адсорбционная и десорбционная ветви изотерм не совпадают. Точка начала гистерезиса у обработанных образцов бентонита смещается в область меньших относительных давлений по сравнению с необработанным образцом, что свидетельствует о развитии переходной пористой структуры. Следует отметить, что изученные образцы по своей пористой структуре существенно не отличаются по форме изотерм – они относятся к IV типу по классификации А.В. Киселева, характерному для смешанно-пористых адсорбентов. Образцы диатомита, судя по форме изотерм адсорбции–десорбции паров метанола, имеют такую же структуру. Небольшие значения адсорбции сохраняются в достаточно большом интервале относительных давлений вплоть до  $p/p_s = 0,8$ , после чего изотермы поднимаются вверх, что свидетельствует о капиллярной конденсации. Величины адсорбции модифицированных образцов диатомита при насыщении больше исходного образца. Для всех образцов характерно наличие необратимого гистерезиса, что указывает на сильное взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью адсорбента. Из экспериментально полученных изотерм адсорбции паров метанола образцами бентонита и диатомита по уравнению БЭТ были рассчитаны их адсорбционно-структурные характеристики (табл. 1).

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики образцов бентонита (Б) и диатомита (Д), исходных и электрообработанных

Образец	$S$ , м <sup>2</sup> /г по метанолу	$S$ , м <sup>2</sup> /г по бензолу	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$V_\Sigma$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{эф}$ пор, Å	$d_{эф}$ частиц, Å
Б <sub>исх</sub>	126	51	0,124	0,132	40	210
Б (O <sub>2</sub> )	145	69	0,131	0,247	36	188
Б (H <sub>2</sub> )	220	110	0,143	0,211	26	129
Б (H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> )	170	77	0,129	0,138	30	161
Б, обр. NaOH	119	-	0,120-	-	40	-
Б, обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	137	-	0,132-	-	38	-
Д <sub>исх</sub>	41	15	0,104	0,627	254	665
Д (H <sub>2</sub> )	54	-	0,186	0,714	138	605
Д (O <sub>2</sub> )	68	-	0,158	0,832	93	700
Д (H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> )	52	-	0,112	0,821	86	680

Как видно из таблицы, любая электрообработка суспензий минеральных сорбентов (катодная, анодная и обработка в ячейке без диафрагмы) сопровождается увеличением удельной поверхности, определенной как по парам метанола, так и бензола, по сравнению с исходными образцами. Обращает на себя внимание удельная поверхность: определенная по парам метанола, она для всех образцов значительно больше. Это объясняется тем, что при адсорбции метанола наряду с дисперсионным взаимодействием происходит также химическое взаимодействие гидрофильной поверхности адсор-

бента с  $\text{OH}^-$  группами адсорбата, а также стерическим фактором – молекулы бензола имеют площадь поперечного сечения больше эффективных размеров пор, рассчитанных по сорбционным объемам.

Сорбционный объем пор так же, как и удельная поверхность у всех обработанных образцов, больше. Суммарный объем пор изученных образцов, определенный по парам бензола, у всех – и исходных, и модифицированных образцов – больше, чем сорбционный. Сравнение значений сорбционного и суммарного объемов пор исследованных образцов указывает на развитую макропористую структуру образцов диатомита, в то время как для образцов бентонита характерна микро- и переходно-пористая структура.

Как показано ранее на примере синтетического гидроксида алюминия, ЭО последнего приводит к увеличению удельной поверхности и объема пор. Образцы после ЭО становятся более однородно-пористыми, максимум на кривой распределения объемов пор по радиусам становится более четко выраженным и смещается в область мелких пор, это одновременно с увеличением удельной поверхности сопровождается уменьшением размеров частиц. Очевидно, что подобная закономерность характерна и для природных сорбентов, подвергнутых ЭО. Это подтверждается вычисленными значениями эффективных диаметров частиц бентонита; что касается размеров частиц диатомита, они изменяются незначительно после ЭО (табл. 1). Последнее обстоятельство связано, очевидно, с жесткой структурой кристаллической решетки диатомита.

На рис.2 представлены кривые распределения частиц по размерам для исходного и ЭО бентонита, полученные при седиментационном анализе. Исходный образец характеризуется полидисперсностью с наличием максимума в области 3,2 мкм. ЭО дисперсий приводит к смещению максимума на кривой распределения в область меньших размеров (2 мкм), и система становится более монодисперсной.

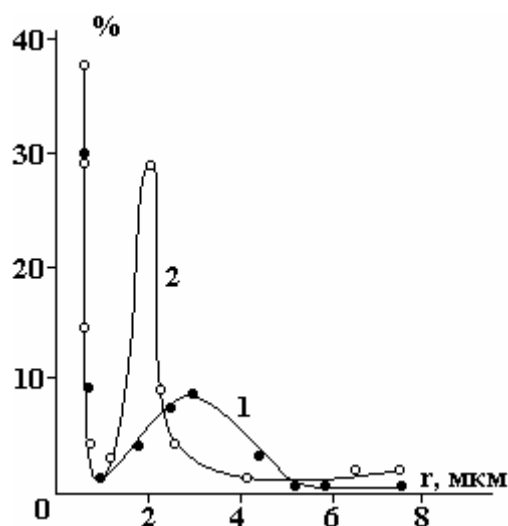


Рис. 2. Кривые распределения частиц бентонита по размерам образца: 1 – исходный; 2 – электрообработанный

Таблица 2. Фракционный анализ суспензии бентонита

Образец	Фракционный состав суспензии бентонита, %			
	Размеры частиц, мкм			
	1	1-5	5-10	10-70
Б <sub>исх</sub>	66,0	12,0	4,0	15,0
Б (H <sub>2</sub> )	70,0	20,0	4,0	3,0
Б (O <sub>2</sub> )	50,0	40,0	4,5	2,5

Данные фракционного анализа образцов бентонита (табл. 2) свидетельствуют об изменении размеров частиц от 1 до 5 и от 10 до 70 мкм. Увеличивается количество мелких частиц за счет диспергирования более крупных. Вид ЭО по-разному влияет на изменение фракционного состава дисперсии бентонита. Так, обработка в анодной камере приводит к увеличению количества частиц размером 1–5 мкм, а в катодной – к количеству частиц более мелких. Таким образом, увеличение коли-

чества более мелких частиц, очевидно, и приводит к увеличению удельной поверхности бентонита в результате ЭО.

Для природных сорбентов действующим фактором изменения их свойств являются удаление растворенных соединений из структуры и миграция катионов из отдаленных слоев к поверхности. Как показывают результаты химического анализа жидкой фазы (табл. 3), при ЭО бентонита как в катодной, так и в анодной камерах концентрация двух- и трехвалентных катионов в растворе повышается, причем количество ионов, перешедших в раствор в зависимости от типа обработки, располагается так: Б (H<sub>2</sub>) < Б (H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>) < Б (O<sub>2</sub>). В соответствии с этим изменяется и минералогический состав твердой фазы бентонита при ЭО (табл. 4).

Изменения пористой структуры бентонита сопровождаются некоторыми физико-химическими особенностями. Истинный удельный вес, определяющийся составом сорбента, соотношением его компонентов, наличием обменных ионов, присутствием воды в структуре, уменьшается от 2,57 до 2,21 г/см<sup>3</sup> для бентонита. Уменьшение истинного удельного веса для ЭО образцов бентонита можно связать с удалением из их структуры компонентов с большим удельным весом: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,1–5,4 г/см<sup>3</sup>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,5–4,1 г/см<sup>3</sup>). Это подтверждается и данными химического состава жидкой фазы суспензии (табл. 3). Показатели полной обменной емкости (ПОЕ) образцов бентонита исходных и прошедших ЭО, определенной по вытеснению одно-, двух- и трехвалентных катионов ионами бария по методу Алексева (табл. 5), говорят о том, что ПОЕ изменяется в соответствии с условиями обработки. ПОЕ определялась и для образцов бентонита, подвергнутых кислотной и щелочной активациям.

Таблица 3. Состав жидкой фазы дисперсий бентонита при ЭО

Образец	Концентрация элементов, мг/л					
	Mg	Ca	Al	Fe	Na	K
Б <sub>исх</sub>	2,3	18,4	0,2	0,2	11,0	3,2
Б (H <sub>2</sub> )	2,5	15,0	2,0	0,1	16,0	3,2
Б (O <sub>2</sub> )	7,5	53,5	3,7	1,2	16,0	8,0
Б (H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> )	10,1	50,0	3,7	0,4	14,4	4,0
Б, обр. NaOH	0,5	1,35	2,0	0,1	-	5,0
Б, обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,0	67,5	2,0	0,2	35,0	9,0

Таблица 4. Минералогический состав бентонита при ЭО суспензии

Образец	Компоненты, %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	H <sub>2</sub> O
Б <sub>исх</sub>	65,33	12,09	2,60	1,76	2,96	2,40	1,14	0,26	0,07	10,30
Б (H <sub>2</sub> )	62,20	10,21	2,02	2,52	2,63	3,90	5,39	0,11	0,07	10,50
Б (O <sub>2</sub> )	71,42	9,24	1,61	1,92	1,57	1,80	0,83	0,35	0,04	11,02
Б (H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> )	68,43	11,74	2,52	2,61	2,18	2,40	0,94	0,26	0,05	10,66

Таблица 5. Физико-химические показатели исходных и модифицированных природных сорбентов

Образец	pH суспензии	ОВП, мВ	ПОЕ, мг·экв/100 г сорбента	ζ-потенциал, мВ	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г
Б <sub>исх</sub>	7,86	-135	134,0	-0,38	126
Б (H <sub>2</sub> )	10,9	-280	205,6	-14,53	220
Б (O <sub>2</sub> )	2,95	+290	190,1	-0,85	145
Б (H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> )	7,96	+85,0	183,9	-1,51	170
Б, обр. NaOH	10,9	-70	117,2	-	119
Б, обр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,85	+375	106,9	-	137

Так, ЭО суспензий бентонита в катодной камере приводит к максимальному повышению ПОЕ. Несколько меньше ее значение у образцов, обработанных в анодной камере и в ячейке без диафрагмы. Следует отметить, что как кислотная (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), так и щелочная (NaOH) обработки не только не увеличивают ПОЕ сорбента, но и приводят к ее уменьшению. В обоих случаях это уменьшение

имеет разную причину. При обработке серной кислотой уменьшение обменной емкости связано, по-видимому, с блокированием катионно-обменных центров гипсом, образовавшимся в межслоевых пространствах минерала из обменных катионов Ca и аниона  $\text{SO}_4^{2-}$ . Обработка бентонита щелочью приводит к разрушению кристаллической решетки минерала и уменьшению адсорбционной емкости. Очевидно, метод ЭО, обладая схожими чертами с методами кислотной и щелочной активации, таковым не является, судя по результатам его воздействия на пористую структуру сорбента: она остается неизменной по своему типу – смешанно-пористой, как и у исходных образцов.

Возрастание ПОЕ обработанных образцов бентонита является следствием увеличения числа активных центров за счет диспергирующего действия газов электролиза. Однако рост ПОЕ находится в прямой зависимости от величины поверхности и зависит от вида обработки – она максимальна при обработке в катодной и анодной камерах и связана, по-видимому, с увеличением заряда глинистых частиц при ЭО. Действительно, как показывают результаты определения величин электрокинетического потенциала образцов бентонита, подвергнутых ЭО (табл. 5), наблюдается увеличение отрицательного значения потенциала, с которым в симбатной зависимости находится значение обменной емкости. Изменение  $\zeta$ - потенциала, как известно, влечет за собой изменение состава соединений на поверхности частиц вследствие адсорбции ими растворимых продуктов электрообработки. Увеличение отрицательного значения электрокинетического потенциала бентонита в случае обработки в катодной камере можно объяснить следующим образом. Продукты электролиза катодной камеры, в основном гидроксил-ионы, адсорбируются как на поверхности, так и в межpacketных слоях бентонита, придавая ему избыточный отрицательный заряд и вызывая электрическое неравновесие решетки [7]. Этот заряд может быть частично скомпенсирован замещением в пределах решетки минерала: переходу ионов алюминия из октаэдрического (необменная позиция) в тетраэдрический слой (обменная позиция). Оставшийся избыточный отрицательный заряд обычно уравнивается дополнительными катионами, располагающимися между структурными слоями и на их поверхности. Ион алюминия, обладая большим координационным числом (шесть) и гидратируемостью, из-за сочетания малого радиуса и большого заряда, способен удерживать большое количество гидратной воды. Утолщение гидратной оболочки за счет роста толщины диффузной части двойного электрического слоя приводит к увеличению  $\zeta$ - потенциала и обменной емкости сорбента.

При обработке в анодной камере выходящие в объем раствора протоны, вымывая катионы, вызывают изменение состава межслоевых катионов и катионов внешней поверхности. Это сопровождается замещением в тетраэдрических слоях четырехвалентного кремния на трехвалентный алюминий, а в октаэдрических слоях – алюминия на катионы низшей валентности ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ). Возникшая неравновесность структуры решетки частично компенсируется замещениями в одном из вышеуказанных слоев, но чаще всего это осуществляется за счет активирующих ионов водорода.

Таким образом, действие комплекса факторов электрообработки (диспергирующее воздействие электролизных газов, адсорбция растворимых продуктов электролиза с изменением заряда поверхности частиц), не приводя к разрушению кристаллической структуры, повышает способность бентонита к ионному обмену.

Увеличение адсорбционной способности модифицированного при ЭО диатомита объясняется влиянием среды – кислой при обработке в анодной камере и щелочной – в катодной камере, которая образуется при электролизе жидкой фазы суспензии сорбента. Это влияние выражается в аморфизации структуры сорбента и способствует изменению его удельной поверхности и объема пор. Аморфизация структуры диатомита связана с наличием на ней силанольных и силоксановых групп  $\equiv \text{Si-OH}$  и  $\equiv \text{Si-O-Si-}$ , [28, 29].

Эти группы чрезвычайно активны и могут реагировать с различными функциональными группами, в том числе и с гидроксильными [29, 30] посредством образования водородных связей (рис. 3). Поскольку при ЭО в объем раствора выделяются  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  группы, ее можно сравнить с кислотной и щелочной обработками, приводящими к увеличению степени гидратации и, следовательно, к аморфизации поверхности, ее удельной величины и сорбционного объема пор (табл. 1). При обработке в катодной камере растворяется поверхностный кремнезем с последующим переосаждением аморфной кремниевой кислоты на частицах диатомита. В случае обработки диатомита в анодной камере происходит, очевидно, удаление основной массы оксидов алюминия, железа, магния, кальция, сопровождающееся образованием дополнительных пор и каналов, что является ростом величины удельной поверхности и объема сорбирующих пор адсорбента.

Поскольку одним из механизмов активации сорбентов при ЭО рассматривался переход ионов алюминия из октаэдрических слоев в тетраэдрические, то есть переход на ионообменные позиции, надо полагать, что должна возрасти селективность модифицированных сорбентов по отношению к

веществам, у которых большое сродство к алюминию, образующих с ним весьма малорастворимые соединения. Среди таких соединений были выбраны селенит- и фторид-ионы ( $PP_{Al_2(SeO_3)_3} \approx 10^{-31}$ ,  $K_{[AlF_6]^{-3}} \approx 1,45 \cdot 10^{-20}$ ). Выбор адсорбатов был далеко не случайным: и селен, и фтор являются одними из наиболее токсичных элементов, загрязняющих природные воды республики, содержание их в десятки раз превышает нормы ПДК, и поэтому их удаление имеет важное практическое значение. Адсорбция селена и фтора синтетическим гидроксидом алюминия изучена подробно [31–35]. Предварительные опыты по адсорбции этих элементов минеральными сорбентами позволили найти оптимальные условия для проведения экспериментов (рН, Т:Ж, время, температура). Данные по адсорбции селенит- и фторид-ионов исходными и модифицированными электрообработкой образцами бентонита и диатомита представлены в табл. 6.

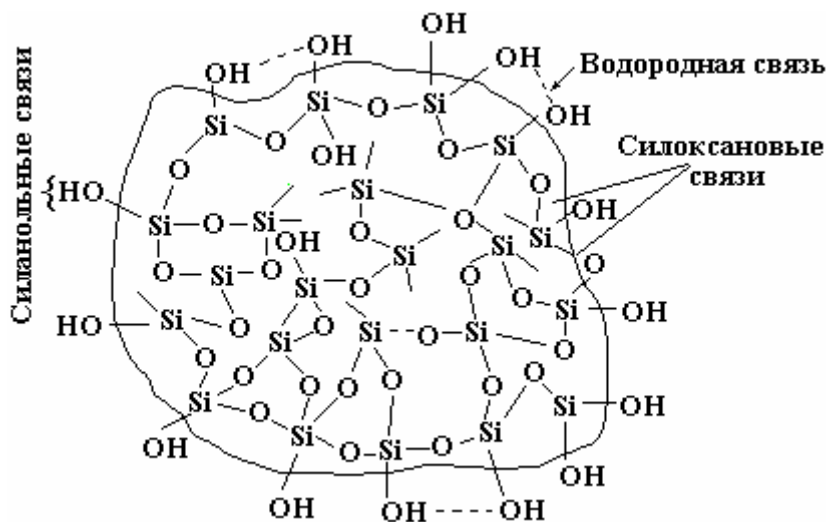


Рис.3. Типы связи и силанольные группы кремнезема

Таблица 6. Извлечение фторид- ( $C_{исх}=22$  мг/л) и селенит-ионов ( $C_{исх}=21,7$  мкг/л) образцами модифицированных ЭО минеральных сорбентов

Образец	Извлечение, %	
	фторид-ионов	селенит-ионов
Б <sub>исх</sub>	12,7	11,1
Б (H <sub>2</sub> )	71,8	94,7
Б (O <sub>2</sub> )	42,3	78,6
Б (H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> )	53,2	39,4
Д <sub>исх</sub>	12,5	-
Д (H <sub>2</sub> )	65,0	-
Д (O <sub>2</sub> )	82,8	-
Д (H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> )	51,3	-

Как видно из таблицы, ЭО дисперсий бентонита как в анодной и катодной камерах, так и в ячейке без диафрагмы приводит к увеличению извлечения и фторид- (в 3–6 раз) и селенит-ионов (в 4–8 раз) по сравнению с исходными образцами. Следует отметить, что в условиях опытов селен извлекается практически полностью (до значений ПДК=10 мкг/л) образцами бентонита, модифицированными в катодной и/или анодной камере. Извлечение фторид-ионов электрообработанными образцами диатомита возрастает в 4–6 раз и находится в соответствии с величинами их удельной поверхности – оно максимально у образцов, обработанных в анодной камере. Удаление фтора модифицированными образцами диатомита происходит полнее, чем бентонитом, и при незначительном увеличении расхода сорбента может быть достигнута остаточная концентрация фтора, соответствующая предельно допустимой в воде.

#### Заключение

Таким образом, действие комплекса факторов электрообработки на суспензии природных сорбентов – диспергация частиц под действием образующихся пузырьков водорода и кислорода,



растворимых продуктов электролиза – карбонатов, бикарбонатов, протонов и гидроксил-ионов – приводит к существенным изменениям физико-химических и поверхностных свойств бентонита и диатомита. Отмечается аморфизация структуры сорбентов, увеличиваются их удельная поверхность и сорбционный объем пор, изменяется электрокинетический потенциал частиц и повышается обменная емкость сорбентов. Это приводит к повышению их адсорбционной активности по отношению к ионам фтора и селена. Варьируя условия электрообработки природных сорбентов, их можно успешно использовать для удаления токсичных компонентов из природных вод.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Природные сорбенты СССР. М., 1990.
2. *Арипов Э.А.* Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. Ташкент: Изд-во ФАН УзССР, 1970.
3. *Кердиваренко М.А.* Молдавские природные адсорбенты и технология их применения. Кишинев, 1975.
4. *Егоров М.Е., Сорокин С.И., Забелин В.А. и др.* Физико-химические исследования и структура природных сорбентов. 1971. Вып. 4. С. 12–19.
5. *Мдивнишвили О.М.* Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси, 1983.
6. Природные минеральные сорбенты. Киев, 1960. С.191–198.
7. *Комаров В.С.* Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. Минск: Изд-во Наука и техника, 1970.
8. *Кренис Г.А., Кердиваренко М.А.* Адсорбционно-структурные свойства трепелов МССР. Кишинев, 1972.
9. *Марцин И.И., Островская А.Б., Валицкая В.М.* Регулирование физико-химических свойств глинистых минералов при кислотной и гидротермальной обработке // Физико-химическая механика почв, грунтов и глин. Ташкент, 1966.
10. *Рябченко В.И., Агабальянц Э.Г.* Изучение устойчивости глинистых минералов в гидротермальных условиях // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, 1968.
11. *Овчаренко Ф.Д.* Бентонитовые глины Украины. 1960. 4. С. 66.
12. *Овчаренко Ф.Д.* // Природные сорбенты. М., 1967.
13. *Цицишвили Г.В.* Сообщ. АН ГССР, 1967, 45, 371.
14. *Дмитриев П.П.* Известковая активация природных сорбентов для нефтепродуктов. Ташкент, 1975.
15. *Болотин О.А., Зеленцов В.И., Романов Л.Ф.* Физико-химические свойства модифицированных известкованием диатомитов. V Всесоюзный Симпозиум «Современные теоретические модели адсорбции в пористых телах. М., 1999.
16. *Кердиваренко М.А., Романов А.М., Сорокина В.Н., Диакону Д.Ф.* О возможности активации бентонитов в процессе электролиза // ЭОМ. 1980. № 1. С.53.
17. *Сорокина В.Н., Кердиваренко М.А., Романов А.М., Юрасова В.А.* Исследование механизма электрохимической активации бентонитов // ЭОМ. 1983. № 4. С. 77.
18. *Сорокина В.Н., Кердиваренко М.А., Романов А.М., Жеру М.И., Болотин О.А., Гилян З.И.* Влияние электрохимической обработки бентонита на его химический состав и структуру // Электронная обработка материалов. 1984. № 1. С. 44.
19. *Кердиваренко М.А., Романов А.М., Сорокина В.Н., Кренис Г.А.* Влияние длительности электрохимической обработки на адсорбционно-структурные свойства бентонитовых суспензий // ЭОМ. 1987. № 6. С.20.
20. *Зеленцов В.И., Ненно В.Э., Дацко Т.Я., Чертов В.М., Цырина В.В.* Способ стабилизации сорбента. А.С. №1065004, БИ № 1, 1984.
21. *Дацко Т.Я., Зеленцов В.И.* Электрообработка осадков гидроксидов алюминия и железа. Рук. Деп ВИНТИ, 30386, №1376-В86, 1985.
22. *Дацко Т.Я., Зеленцов В.И.* Применение гидроксидов алюминия и железа для удаления малых количеств селена. X Всесоюзный Семинар. Душанбе, 1986. С.69.

23. Зеленцов В.И., Дацко Т.Я., Дворникова Е.Е. Исследование адсорбции фтора оксигидратами алюминия. Всероссийский симпозиум ХИФПИ-02, 24-27 июня. Сборник научных трудов. 2002. Т. 2. С.9-10.
24. Зеленцов В.И., Дацко Т.Я., Дворникова Е.Е. Исследование адсорбции фтора оксигидратами алюминия. Всероссийский симпозиум ХИФПИ-02, 24-27 июня. Сборник научных трудов. Кишинев, 2002. Т. 2. С. 9-10.
25. Алексеев О.А. // Укр. хим. журнал. 31. 1965. С.114.
26. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М., 1976.
27. Григоров О.П. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. М.; Л., 1964.
28. Кальверт Р. Диатомиты. М.; Л., 1953.
29. Lemonas J.F. Diatomite. Am.Ceram. // Soc. Bull. 1997.76 (6), 92–95.
30. Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Allen S.J.M., Ahmad M.N. // J. Envir. Manag., 2003, 69. P. 229.
31. Романов А.М., Дрондина Р.В., Матвеевич В.А. и др. Очистка подземных вод от токсичных примесей электрохимическими методами. Кишинев: Штиинца, 1988.
32. Дацко Т.Я. Модифицирование и стабилизация гидроксидов алюминия и железа в условиях электрообработки. Автореф. канд. дис., Киев, 1989.
33. Дацко Т.Я., Зеленцов В.И. Адсорбционные свойства гидроксидов алюминия и железа, модифицированных электрообработкой // Электронная обработка материалов. 1993. № 2. С.32–34.
34. Матвеевич В.А. Сорбция фторид-ионов электрогенерированным гидроксидом алюминия в присутствии катионов // Электронная обработка материалов. 1998. № 3-4. С.81-86.
35. Зеленцов В., Дацко Т., Дворникова Е. Термодинамика адсорбции фторид-ионов из водных растворов оксигидратами алюминия. Материалы VII Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. Актуальные проблемы теории адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ. Москва-Клязьма, 2002.

*Поступила 01.03.06*

### **Summary**

The main methods of treatment of natural adsorbents: thermal, electrochemical and hydrothermal ones and their activation by means of acids, bases and organic compounds have been briefly reviewed. Some changes in physico-chemical and electro surface properties of Moldavian bentonite and diatomite under electrotreatment conditions are considered. Adsorption-structural characteristics of adsorbents after their treatment in cathodic and anodic cells and in diaphragmless electrolytic cell are compared. A significant role of the electrolytic gases in adsorbents particles dispergation has been pointed out as well as the effect of soluble products of electrolysis (carbonic acid, protons and hydroxyl ions) on increasing of active groups on the adsorbent surface which is followed by growth of negative charge density of the particles. The electro treated samples of bentonite and diatomite are shown to possess much more capacity against selenium and fluorine ions in comparison with untreated ones.