

**NEWS**

**OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**  
**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 29 – 37

**A.K. Ospanova<sup>1</sup>, A.I. Vezentsev<sup>2</sup>, M.V. Popov<sup>3</sup>, A.M. Maksatova<sup>1</sup>,  
A. Zhumat<sup>1\*</sup>, B.E. Savdenbekova<sup>1</sup>, Zh. Abisheva<sup>1</sup>, O. Karl<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Belgorod national research university, Belgorod, Russia;

<sup>3</sup>Novosibirsk state university, Novosibirsk, Russian

\*E-mail: [asylhan.zhumat@mail.ru](mailto:asylhan.zhumat@mail.ru)

## **OBTAINING OF POROUS PLATFORM ON THE BASIS OF DIATOMITE WITH CATALYTIC AND SORPTION PROPERTIES**

**Annotation.** In this article is given results of physical - chemical bases of obtaining polyadsorbent on the basis of diatomite. Modification of diatomite was carried out previously by ion implantation of hydrogen to internal structure of mineral by heating with phosphoric acid. As a result of modifying sorbents from a natural surface, other than initial mineral, and the combining useful properties of initial material and synthetic sorbents turn out. As the main material for adsorbent cheap material – diatomite which properties and structure has been previously investigated by various physical and chemical methods has been used. On the basis of experimental data it has been established that the optimum porous structure turns out when calcinating 200 and 500 °C. The polyadsorbent prepared thus can be used for cleaning and extraction of ions of many toxic and precious metals. Previously we have investigated conditions of extraction of ions of cadmium, zinc, copper and lead on the basis of the received polyadsorbent and results have shown that metals are extracted practically for 95-97%

To develop of optimum conditions of obtaining a porous platform on the basis of diatomite, the structure of the modified samples, sorption characteristics of the carrier for extraction of toxic metals and catalytic properties of some metals applied on a porous platform .

**Key words:** metal, structure, platform, catalytic properties, mmodification, diatomite, sorption, porous.

УДК 544:542.8

**A.К. Оспанова<sup>1</sup>, А.И. Везенцев<sup>2</sup>, М.В. Попов<sup>3</sup>, А.М. Максатова<sup>1</sup>,  
А. Жумат<sup>1</sup>, Б.Е. Савденбекова<sup>1</sup>, Ж. Абишева<sup>1</sup>, О. Карл<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Россия;

<sup>3</sup>Новосибирского государственного технического университета, г. Новосибирск, Россия

## **ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ ПЛАТФОРМЫ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА С КАТАЛИТИЧЕСКИМИ И СОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

**Аннотация.** В статье приведены результаты физико-химических основ получения полиадсорбента на основе диатомита. Модификация диатомита проводилась предварительно внедрением ионов водорода во внутреннюю структуру минерала путем нагревания с фосфорной кислотой. В результате модифицирования получаются сорбенты с отличной от исходного минерала природной поверхности и сочетающие в себе полезные свойства исходного материала и синтетических сорбентов. В качестве основного материала для адсорбента был использован дешевый материал – диатомит, свойства и состав которого были предварительно исследованы нами различными физико-химическими методами. На основании экспериментальных

данных было установлено, что оптимальная пористая структура получается при прокаливании 200 и 500°С. Подготовленный таким образом полиадсорбент можно использовать для очистки и извлечения ионов многих токсичных и драгоценных металлов. Предварительно нами были исследованы условия извлечения ионов кадмия, цинка, меди и свинца на основе полученного полиадсорбента и результаты показали, что металлы извлекаются практически на 95-97%.

Разработаны оптимальные условия получения пористой платформы на основе диатомита, изучен состав модифицированных образцов, сорбционные характеристики носителя для извлечения токсичных металлов и катализитические свойства нанесенных на пористую платформу некоторых металлов.

**Ключевые слова:** металлы, платформа, диатомит, катализитические свойства, модификация, сорбционность, пористость.

**Введение.** Одним из перспективных направлений в области синтеза сорбентов и катализаторов является получение полусинтетических сорбентов – композиционных материалов, приготовленные из природного минерального сырья путем их хемосорбционного модифицирования органическими и неорганическими соединениями, осаждением на них простых или сложных оксидов, или другой обработкой [1-3]. Особенно интенсивно развивается новая область применения наноматериалов на основе углеродных и неорганическихnanoструктур [4].

Анализ современного состояния проблемы очистки сточных вод от нефтепродуктов и тяжелых металлов приводит к заключению о перспективности применения природных минералов, в том числе и модифицированных, для использования в системах очистки. Перспективным направлением также является использование отходов производства в качестве сорбентов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Не менее важным аспектом является потенциальная возможность получения многопористых платформ на основе природных и синтетических веществ с заранее предполагаемыми прикладными свойствами. Новым направлением является возможность утилизации радиоактивных и токсичных травильных растворов и селективное извлечение металлов из отходов производства с помощью модифицированных композитных материалов. Разработка этих направлений будет способствовать минимизации воздействия производственных сточных вод и опасных отходов на окружающую среду.

Применение природных минералов для очистки сточных вод приемлемо с экологической и экономической точек зрения, но зачастую такие материалы не обладают нужными сорбционными и десорбционными свойствами и их необходимо химически модифицировать. В результате модифицирования получаются сорбенты, с отличной от исходного минерала удельной поверхностью, и сочетающие в себе полезные свойства исходного материала и синтетических сорбентов [5-7]. Ценными композитными материалами на основе пористых платформ, содержащих катализитически активные металлы и их оксиды, являются экологически и экономически выгодными катализаторами нового поколения.

О необходимости проведения исследований в этой области можно приводить достаточное количество аргументов, все эти факторы указывают на актуальность и необходимость проведения работ по созданию композитных материалов на основе природных минералов. Для Казахстана одним из перспективных природных материалов является диатомит, свойства которого изучено довольно широко многими отечественными и зарубежными научными школами [8-12]. Такой интерес к диатомуиту вызвано его специфическими свойствами и дешевизной. В связи с этим, в данной работе приведены результаты получения пористой платформы на основе диатомита с характерными сорбционными и катализитическими свойствами.

**Эксперимент.** В качестве основного материала для получения пористой платформы был использован природный материал в виде горной породы – диатомит, свойства и состав которого были исследованы различными физико-химическими методами [13-15]. Для активации Казахстанского диатомита (Мугалжар) использовали HCl, NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и NaOH реагенты, а для приготовление модельных растворов использовали соли FeCl<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, 3CdSO<sub>4</sub>\*8H<sub>2</sub>O и ZnSO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O.

Термическая и кислотная обработка была проведена с целью удаления аморфной фазы из структуры диатомита. Для выявления эффективности природного и модифицированного диатомита проведены экспериментальные исследования структуры полученных образцов

методами аналитической сканирующей электронной микроскопии (растровый ионно-электронный микроскоп Quanta 3D 200i Dual system с энергодисперсионным анализатором EDAX (Голландия), растровый сканирующий электронный микроскоп Hitachi SU1510 (Япония)), рентгенофазового и рентгенофлюоресцентного методов анализа порошковых материалов (рентгеновская рабочая станция ARL 9900 series x-ray workstation с Со анодом (США) в диапазоне двойных углов  $2\theta 4\div56^\circ$  и  $8\div80^\circ$ ). Для расшифровки рентгеновской дифрактограммы использовали американскую рентгенометрическую картотеку по испытанию материалов (ASTM), а также программный продукт Crystallographica Search-Match, version 2.0.3.1 (Oxford Cryosystems).

Исследование минералогического состава проводили в ЦКП НИУ БелГУ “Диагностика структуры и наноматериалов”. Обработка данных, расчет концентраций фазового и последовательного анализа элементов, осуществлялась с помощью программных комплексов: UniQuant 5.56, Siroquantversion 3.0, ICDDDDVIEW 2010, ICDDPDF-2 Release 2010, Difwin, Crystallographica Search Match. Химический состав исследуемых образцов диатомита определяли как методами классической аналитической химии, так и методами рентгенофлюоресцентного анализа (рентгеновская рабочая станция ARL 9900 series x-ray workstation с Со анодом, излучением  $K_{\alpha 1}$ ,  $U=60$  кВ) и энергодисперсионного анализа (анализатор EDAX, совмещенный с ионно-электронным микроскопом Quanta 200 3D).

Рентгенофлюоресцентный, и рентгенофазовый анализ проводился с использованием рентгеновской рабочей станции ARL 9900 series x-ray workstation. Съёмку дифрактограмм вели с использованием высокочастотного преобразователя, максимальная мощность – 3кВт, напряжение на трубке – 20-60кВ, ток трубки – 2-60 мА, материал анода трубки – Со, размер фокуса – 0,4 x 12мм. Радиус гониометра – 185мм; диапазон углов сканирования в режиме связанных осей  $\Theta_s/\Theta_d$  от -30 до +1620(2 $\Theta$ ); оси  $\Theta_s$  от -1,50 до +810, оси  $\Theta_d$  от -950 до +1200; шаг сканирования для оси  $\Theta_s$  или  $\Theta_d$  0,0001 - 60; в режиме связанных осей 0,0002 - 120(2 $\Theta$ ). Скорость сканирования в режиме связанных осей  $\Theta_s/\Theta_d$  0,020~1000 (2 $\Theta$ ), независимо каждой оси 0,010~500; скорость позиционирования 5000/мин (2 $\Theta$ ).

Таблица 1 – Результаты определения оксидного и элементного состава

| Оксиды                         | Состав             |                                    | Химический элемент | Состав              |                   |  |
|--------------------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|---------------------|-------------------|--|
|                                | Оксидный           |                                    |                    | Элементный          |                   |  |
|                                | Содержание, масс.% | Кислотно модифицированный диатомит |                    | Содержание, масс. % | Исходный диатомит |  |
| SiO <sub>2</sub>               | 71,16              | 80,81                              | Si                 | 33,26               | 37,78             |  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10,38              | 10,82                              | Al                 | 5,49                | 5,68              |  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,98               | 1,58                               | Fe                 | 1,38                | 1,11              |  |
| MgO                            | 1,75               | 1,31                               | Mg                 | 1,05                | 0,79              |  |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,12               | 0,18                               | Na                 | 0,822               | 0,14              |  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,93               | 0,93                               | K                  | 0,766               | 0,77              |  |
| Cl <sub>2</sub> O              | 0,52               | 0                                  | Cl                 | 0,512               | 0                 |  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,51               | 0,58                               | Ti                 | 0,303               | 0,35              |  |
| CaO                            | 0,34               | 0,11                               | Ca                 | 0,245               | 0,08              |  |
| SO <sub>3</sub>                | 0,05               | 0,079                              | Sx                 | 0,019               | 0,028             |  |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,029              | 0,027                              | V                  | 0,016               | 0,015             |  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,02               | 0,059                              | Px                 | 0,009               | 0,027             |  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,011              | 0                                  | Cr                 | 0,008               | 0                 |  |
| MoO <sub>3</sub>               | 0                  | 0,015                              | Mo                 | 0                   | 0,010             |  |
| п.п.п.                         | 11,2               | 3,5                                | п.п.п.             | 11,2                | 3,5               |  |
| Сумма                          | 100                | 100                                | Сумма              | 100                 | 100               |  |

**Результаты и обсуждение.** На основании экспериментальных данных ранее было установлено, что оптимальная пористая структура диатомита получается при его прокаливании в интервале 100 и 500 °C. С учетом этого, модификация диатомита проводилась предварительно внедрением ионов водорода во внутреннюю структуру материала путем нагревания кислотами определенной концентрации в течение 4-5 часов на водяной бане. Полученный сильно подкисленный адсорбент затем промывали до нейтральной pH раствора и сушили при 100-120 °C. Просушенный и мелко измельченный полученный осадок при комнатной температуре затем нагревали с носителем основных характеристик, т.е. OH групп от 4 до 5 часов, отделяли осадок на фильтре Шотта №4, промывали дистиллированной водой до нейтральной pH и сушили при 100-120 °C, а затем при 100 °C и 500 °C в муфельной печи.

На основании рентгенофлюоресцентного анализа, проведенного с использованием рентгеновской рабочей станции ARL 9900 series x-ray workstation с Со анодом и K<sub>a1</sub> излучением, U = 60 кВ установлен химический: оксидный и элементный (табл. 1) составы изучаемых образцов диатомита.

Установлено, что при модифицировании диатомита, включающей кислотную и термическую обработку при температуре 500 °C, увеличивается содержание кремния SiO<sub>2</sub> (с 71,16 до 80,81 масс. %), Si (с 33,26 до 37,78 масс. %), однако уменьшается содержание MgO (с 1,75 до 1,31), Mg (с 1,05 до 0,79 масс. %), Na<sub>2</sub>O (с 1,12 до 0,18 масс. %), Na (с 0,822 до 0,14 масс. %), CaO (с 0,34 до 0,11 масс. %), Ca (с 0,245 до 0,08 масс. %). В образце модифицированного диатомита отсутствует Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr, Cl<sub>2</sub>O, Cl, однако присутствует MoO<sub>3</sub> (в количестве 0,015 масс. %), Mo (в количестве 0,010 масс. %).

Основной задачей исследований было получение пористой платформы на основе диатомита. С этой целью были модифицированы образцы диатомита различными кислотами и результаты удалной проверки образцов после прокаливания представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики природного и модифицированных образцов диатомита

| Реагент                                   | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г | Средний размер пор, нм |
|---|---|--|------------------------|
| Природный диатомит                        | 32,689                                  | 0,018                                  | 1,713                  |
| Диатомит + HCl                            | 101,059                                 | 0,043                                  | 1,713                  |
| Диатомит + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 106,774                                 | 0,046                                  | 1,713                  |
| Диатомит + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 131,156                                 | 0,056                                  | 1,713                  |

В результате процесса кислотной активации природного диатомита соляной и серной кислотами удельная поверхность диатомита увеличивается практически в 3 раза от 32,69 до 101,053 и 106,774 м<sup>2</sup>/г, а также значительно увеличивается удельный объем пор при постоянстве их средних размеров. Модификация фосфорной кислотой увеличивает удельную поверхность более чем в 4 раза и удельный объем пор до 0,056. Полученные результаты позволяют использовать модифицированные образцы как разновидность пористых платформ для определенных прикладных задач.

Одним из самых эффективных методов защиты окружающей среды может быть адсорбция. При адсорбции не происходит вторичного загрязнения очищаемой среды, т.е. отсутствует дополнительное внесение вредных компонентов. Поэтому получение эффективных сорбентов с избирательным действием является в настоящее время актуальной задачей водоочистки. Продолжением дальнейших исследований было использование модифицированных образцов диатомита как пористых платформ для извлечения ионов Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>.

Экспериментально величину адсорбции (A) загрязняющих веществ и степень извлечения ( $\alpha$ ) вычисляли по уравнениям:

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

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

где,  $C_{\text{исх}}$  и  $C$  – исходная и равновесная концентрация иона металлы в растворе;  $V_{\text{р-ра}}$  – объем раствора;  $m_{\text{сорб}}$  – масса сорбента, A – адсорбционная емкость, мг/г;  $\alpha$  – степень извлечения, %.

Исследование сорбции проводили в статических условиях на модельных растворах солей тяжелых металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ). Навеску 1 грамм модифицированного диатомита смешали с определенной концентрацией иона металла (0,001 М) и перемешивали 10, 20, 30, 40, 50 и 60 минут. Затем отделяли раствор от осадка, который несколько раз тщательно промывали дистиллированной водой. Анализировали содержание иона металла в растворе и строили график зависимости выхода металла от времени перемешивания.

Затем осадок смешивали с раствором соляной кислоты концентрации 0,1М и перемешивали 20-40 минут. Раствор отделяли от осадка, промывали и определяли концентрацию иона металла в растворе. Полученные результаты сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Степень поглощения от ионов тяжелых металлов в зависимости от времени перемешивания

| Извлечения ионы металла | $Cu^{2+}$   |              | $Cd^{2+}$ |              | $Fe^{3+}$ |              | $Zn^{2+}$ |              |
|-------------------------|-------------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|
|                         | Время, мин. | $\alpha, \%$ | A, мг/г   | $\alpha, \%$ | A, мг/г   | $\alpha, \%$ | A, мг/г   | $\alpha, \%$ |
| 15                      | 93,4        | 0,0570       | 93,0      | 0,4401       | 93,9      | 0,1101       | 90,0      | 0,0716       |
| 30                      | 98,5        | 0,0610       | 98,0      | 0,5310       | 98,1      | 0,2930       | 92,6      | 0,0811       |
| 60                      | 99,7        | 0,0616       | 99,3      | 0,5640       | 99,6      | 0,3036       | 95,3      | 0,0836       |
| 120                     | 99,1        | 0,0620       | 98,9      | 0,5700       | 98,9      | 0,3090       | 96,2      | 0,0876       |
| 180                     | 99,0        | 0,0620       | 99,3      | 0,5700       | 99,3      | 0,3090       | 96,2      | 0,0876       |
| 300                     | 99,7        | 0,0620       | 99,9      | 0,5700       | 99,5      | 0,3090       | 98,2      | 0,0876       |

Адсорбционная емкость полученного адсорбента была определена на основании извлечения ионов меди, цинка, кадмия и железа из модельных растворов ( $FeCl_3$ ,  $CuSO_4$ ,  $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ), результаты которых представлены в таблице 4. Степень извлечения металлов практически достигает 95-98 масс. % в течение 20-30 минут.

Экономическая эффективность сорбционной очистки определяется оптимальными условиями регенерации ионита и переработки десорбатов с целью возвращения в производства ценных компонентов. В связи с этим были проведены исследования по десорбции ионов меди, кадмия, цинка и железа, таблица 4.

Таблица 4 – Коллоидно-химические характеристики адсорбентов и результаты адсорбции и десорбции ионов некоторых металлов природным диатомитом и модифицированными образцами

| Реагент         | Удельная поверхность, $m^2/g$ | Удельный объем пор, $cm^3/g$ | Извлечение ионов металлов |           |               |           |               |           |               |           |
|-----------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|
|                 |                               |                              | $Cu^{2+}$ , %             |           | $Cd^{2+}$ , % |           | $Zn^{2+}$ , % |           | $Fe^{3+}$ , % |           |
|                 |                               |                              | адсорбция                 | десорбция | адсорбция     | десорбция | адсорбция     | десорбция | адсорбция     | десорбция |
| ПД              | 32,689                        | 0,014                        | 66,3                      | 35        | 72,1          | 25-30     | 59,7          | 20-27     | 71,3          | 25-34     |
| МД <sub>1</sub> | 101,05                        | 0,043                        | 91,9                      | 85        | 97,1          | 90        | 93,8          | 89        | 95,5          | 87        |
| МД <sub>2</sub> | 106,77                        | 0,046                        | 93,4                      | 82        | 97,1          | 92        | 93,4          | 91        | 95,5          | 89        |
| МД <sub>3</sub> | 131,15                        | 0,056                        | 98,5                      | 90        | 98,3          | 94        | 94,3          | 94        | 98,1          | 95        |

ПД – природный диатомит; МД<sub>1</sub> – природный диатомит + 10 % HCl + 25 % NH<sub>4</sub>OH;

МД<sub>2</sub> – природный диатомит + 20 % HCl + 25 % NH<sub>4</sub>OH; МД<sub>3</sub> – природный диатомит + 30 % HCl + 25% NH<sub>4</sub>OH.

Адсорбированные ионы металлов подвергаются десорбции 1М раствором соляной кислоты, причем степень десорбции также достигает 95-98 масс.%. Очищенный таким образом адсорбент затем обрабатывали 10 % раствором NaOH щелочей в течении 2-3 часов и повторно использовали для дальнейшей очистки и извлечения ионов металлов. Это указывает на то, что модифицированный таким образом диатомит можно использовать многократно, а металлы в дальнейшем концентрировать и извлекать физико-химическими методами, что обеспечит утилизацию отходов. Совокупность полученных данных указывают на потенциальную экологическую и экономическую целесообразность применения таких пористых платформ многократного использования.

Модифицированные пористые образцы были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии, рисунок 1.

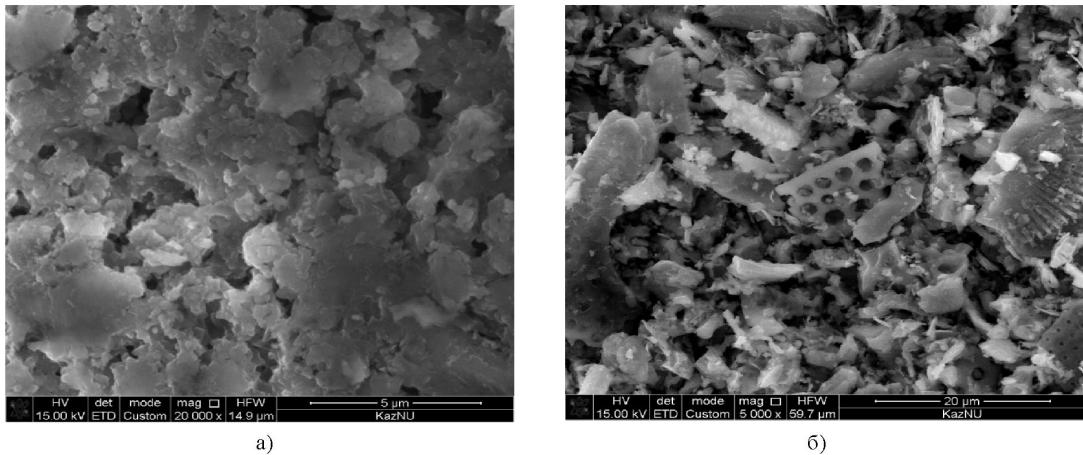


Рисунок 1 – Микрофотография диатомита модифицированного NaOH (а) и NH<sub>4</sub>OH (б)

Для образца диатомита характерна очень высокая открытая пористость, которая по данным количественного анализа микрофотографии достигает ~ 58 %. Поровое пространство в исследуемом образце в основном представлено более крупными межзернистыми микропорами с размерами 10-20 мкм и более мелкими внутризернистыми микропорами биогенного происхождения с размерами < 1 мкм. Обычно это поры в скелетах диатомовых водорослей. Исследования при больших увеличениях (рис.16, б) показывает, что скелет диатомовых водорослей сложен тонкими опаловыми глобулами со средним размером 30-40 нм и формирует тонкокористуюnanoструктуру, которая с успехом может использоваться при изготовления фильтров высокой очистки для различных природных и технических жидкостей, а также как высококачественный сорбент.

Одним из наиболее перспективных методов получения водорода является каталитический пиролиз легких углеводородов. Наиболее эффективными для этого процесса являются никелевые катализаторы.

В данной работе был рассмотрен метод нанесения активного компонента на пористый носитель – диатомит.

Полученные катализаторы и носители были исследованы с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота для изучения структурных характеристик и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с целью изучения состава и сканирующей электронной микроскопии для изучения морфологии поверхности.

В ходе работы было получено четыре образца методом нанесения активного компонента на пористый носитель [16].

Катализатор МН1 состава 20NiO/80SiO<sub>2</sub> (масс. %) (10 % HCl) готовили следующим образом.

Изначально заранее модифицированный диатомит с 10 % HCl просушивали в химическом реакторе в течение 1 часа при температуре 100 °C. Затем готовили пропиточный раствор из соли Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и дистиллированной воды и в этот раствор вносили подготовленный носитель. Процесс пропитывания с последующим выпариванием осуществляли на электромешалке с магнитным якорьком при температуре 100°C в течение 1,5 часа. Полученный осадок отделяли от раствора, сушили сначала при комнатной температуре, измельчали до однородного размера и прокаливали катализатор в токе аргона при температуре 500°C в течение 1 часа.

Катализатор МН2 состава 20NiO/80SiO<sub>2</sub> (масс. %) (30 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) с однократной пропиткой готовится аналогичным способом. Катализаторы с двукратной и трехкратной пропитками МН3 и МН4 изготавливаются по той же методике с тем же составом, увеличивается лишь количество этапов.

Для определения качественного состава катализатора был использован метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью спектрометра Thermo Scientific EDS с детекто-

ром Silicon Drift Ultra Dry 30, установленного на сканирующий электронный микроскоп Hitachi 3400N. Обработка спектров EDS проводилась с помощью программного пакета Thermo Scientific NSS.

На рисунке 2 представлен снимок поверхности катализатора со сканирующего электронного микроскопа и его состав, полученный методом энергодисперсионной спектроскопии.

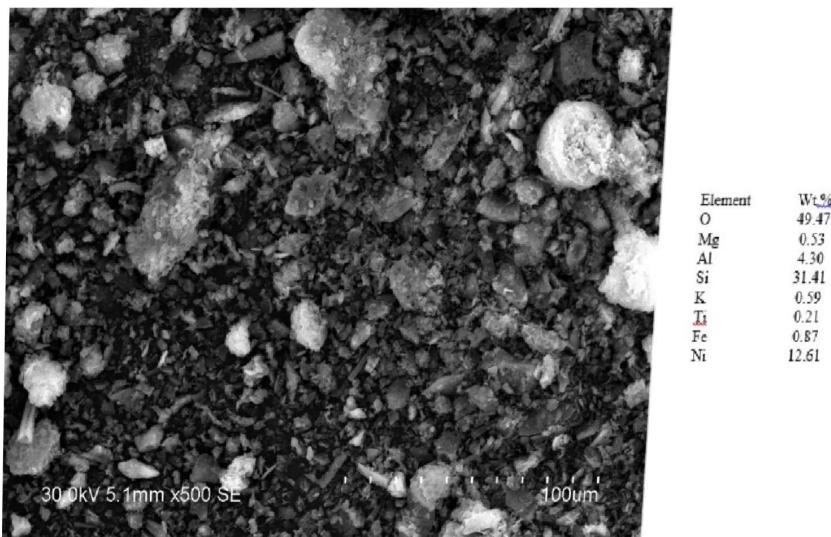


Рисунок 2 – СЭМ изображение катализатора 20NiO/80SiO<sub>2</sub> (масс. %)  
(10 % HCl) и его состав

Анализ снимка СЭМ показывает, что основную часть катализатора составляет кислород и кремний, а также никель, что подтверждает ожидаемый состав образцов. Заметно, что наблюдается неоднородность по составу. Кроме того, в образце содержатся примеси в виде алюминия. Допускается, что его соединения содержатся в природном носителе – диатомите. Также по составу катализатора видно, что при приготовлении методом нанесения однократной пропитки не хватает, чтобы достичь желаемой массовой концентрации.

Полученные катализаторы и носитель исследовались с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота. Измерение поверхностных характеристик пористых материалов происходило на приборе Quantachrome NOVA 1000e.

Полученные характеристики сведены в таблицу 5.

Таблица 5 – Структурные характеристики катализатора и носителей

| Образец        | Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г | Объем пор, см <sup>3</sup> /г | Диаметр пор, нм |
|----------------|---|-------------------------------|-----------------|
| Диатомит       | 32,69   | 0,018                         | 1,713           |
| Диатомит + HCl | 101,06  | 0,043                         | 1,713           |
| MH2            | 79,61   | 0,126                         | 6,327           |

Классификация пор, принятая Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) основана на следующем принципе: каждый интервал размеров пор соответствует характерным адсорбционным свойствам, находящим свое выражение в изотермах адсорбции [17].

Полученный на основе модифицированного носителя, катализатор MH2 имеет средний размер пор, что может оказаться на активности катализатора. Каталитическую активность полученных образцов исследовали при пиролизе пропана.

Термокатализитический пиролиз пропана проводили в проточной каталитической установке BTRS\_Jn («Autoclave Engineers», США) в реакторе, близком к реактору идеального смешения. В

процессе каталитического пиролиза пропана исследовался образец МН2. Катализатор массой 0,100 г помещался на специальную подложку внутри реактора. Удельный расход газа в эксперименте составлял 30 л/ч·гКт. Давление 1 атм. Пропан подавался в реактор снизу-вверх, с расходом 50 мл/мин. Газообразные продукты анализировались при помощи газового хроматографа «Хромос ГХ-1000».

На рисунке 3 изображена зависимость концентрации газообразных продуктов пиролиза пропана во времени.

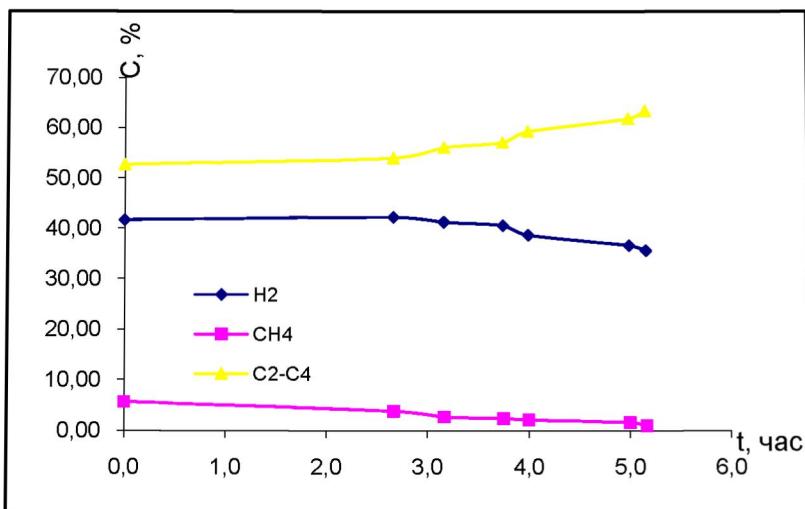


Рисунок 3 – Зависимость концентрации газообразных продуктов пиролиза пропана во времени

Совокупность полученных результатов показали, что никелевый катализатор на модифицированном диатомите показал хорошую активность и выделение водорода достигает практически 40 %, при этом, несмотря на наличие мезопор в катализаторе, он может проработать несколько десятков часов.

**Выводы.** Разработаны оптимальные условия получения пористой платформы на основе отечественного диатомита с хорошими адсорбционными свойствами. Адсорбционная и десорбционная емкость полученного адсорбента была определена на основании извлечения ионов меди, цинка, кадмия и железа из модельных растворов. Степень извлечения металлов практически достигает 95-98 масс. % в течение 20-30 минут.

Использование модифицированных образцов диатомита в качестве носителя для каталитических систем показали их потенциальную перспективу для получения катализаторов многократного использования.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wu J, Yang YS, Lin J. (2005) Advanced Tertiary Treatment of Municipal Wastewater Using Raw and Modified Diatomite, Hazard Mater, 127:196–203. DOI: [10.1016/j.hazmat.2005.07.016](https://doi.org/10.1016/j.hazmat.2005.07.016)
- [2] Khraisheh MAM, Al-Degs Yahya S, McMinn WAM. (2003) Remediation of Wastewater Containing Heavy Metals Using Raw and Modified Diatomite, Chem. Eng, 99:177–184. DOI: [10.1016/j.cej.2003.11.029](https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.11.029)
- [4] El – Shazly M, Burkittayev MM, Mohamedbakr M, Mansurov Z, Tokmolden S, Gray W. (2009) Growth of carbon nanotubes on diatomite, Vacuum, 43: 464-468. DOI: [10.1016/j.vacuum.2009.09.012](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.09.012)
- [5] Pantoja ML, Jones H, Garelick H, Mohamedbakr HG, Burkittayev M. The removal of arsenate from water using iron-modified diatomite (D-Fe): isotherm and column experiments, Environ. Sci. Pollut. Res., 12:495-506. DOI: [10.1007/s11356-013-1891-7](https://doi.org/10.1007/s11356-013-1891-7)
- [6] Mohamedbakr H, Burkittayev MM. Elaboration and Characterization of Natural Diatomite in Aktyubinsk / Kazakhstan, The open Mineralogy Journal, 14:12-16. DOI: [10.2174/18744567000903010012](https://doi.org/10.2174/18744567000903010012)
- [7] Khraisheh MAM, Al-Ghouti MA, Allen SJ, Ahmad MN. (2005) Effect of OH and Silanol Groups in the Removal of Dyes from Aqueous Solution Using Diatomite, Water Research, 39: 922–932. DOI:[10.1016/j.watres.2004.12.008](https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.008)
- [8] Goren R, Baykara T and Marsoglu M. (2002) Effects of Purification and Heat Treatment on Pore Structure and Composition of Diatomite, Br. Ceramic Trans., 101:177–180. DOI: [10.1179/096797802225003361](https://doi.org/10.1179/096797802225003361)

- [9] Khraisheh MAM, Al-Degs Yahya S and McMinn WAM. (2004) Remediation of Wastewater Containing Heavy Metals Using Raw and Modified Diatomite, Chemical Engineering Journal, 99(2):177–184. DOI: 10.1016/j.cej.2003.11.029
- [10] Goren R, Baykara T and Marsoglu M. (2002) Effects of Purification and Heat Treatment on Pore Structure and Composition of Diatomite, Br. Ceramic Trans, 101:177–180. DOI: 10.1179/096797802225003361
- [12] Al-Ghouti M, Khraisheh MAM, Ahmad MNM and Allen S. (2005) Thermodynamic Behavior and the Effect of Temperature on the Removal of Dyes from Aqueous Solution Using Modified Diatomite: A kinetic study, Journal of Colloid and Interface Science, 287:6–13. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.02.002
- [13] Wu J, Yang YS and Lin J. (2005) Advanced Tertiary Treatment of Municipal Wastewater Using Raw and Modified Diatomite, J. Hazard Mater., 127:196–203. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.07.016
- [14] Xiong W and Peng J. (2008) Development and Characterization of Ferrihydrite-Modified Diatomite as a Phosphorus Adsorbent, Water Res. 42:69–77. DOI: 10.1016/j.watres.2008.09.030
- [15] Hsien KJ, Tsai WT and Su TY. (2009) Preparation of Diatomite-TiO Composite for Photodegradation of Bisphenol-A in Water, J. Sol-Gel Sci. Technol., 51:63–69. DOI: 10.1007/s10971-009-1921-6
- [16] Yakovlev VA, Khromova SA, Ermakov DYU, Lebedev MYU, Kirillov VA, Parmon VN (2008) The catalyst, the method of its preparation (variants), and the process of hydrooxygenation of oxygen-organic products of rapid pyrolysis of biomass [Katalizator, sposob yego prigotovleniya (varianty) i protsess gidrooksigenatsii kislorodorganicheskikh produktov bystrogoy piroliza biomassy]. Patent of the Russian Federation [Patent Rossiyskoy Federatsii]. (In Russian)
- [17] Vyacheslavov AS, Efremova M. (2008) Determination of surface area and porosity of materials by gas sorption. Methodological development [Opredeleniye ploshchadi poverkhnosti i poristosti materialov metodom sorbtsii gazov. Metodicheskaya razrabotka]. (In Russian)

**А.К. Оспанова<sup>1</sup>, А.И. Везенцев<sup>2</sup>, М.В. Попов<sup>3</sup>, А.М. Максатова<sup>1</sup>,  
А. Жумат<sup>1</sup>, Б.Е. Савденбекова<sup>1</sup>, Ж. Абишева<sup>1</sup>, Θ. Карл<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Аль-Фараби атындағы Қазак ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Белгород мемлекеттік ұлттық зерттеу университеті, Белгород, Ресей

<sup>3</sup>Новосибирск мемлекеттік техникалық университеті, Новосибирск, Ресей

## **ДИАТОМИТ НЕГІЗІНДЕ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ СОРБЦИОНДЫ ҚАСИЕТКЕ ИЕ КЕҮЕКТІ ҚҰРЫЛЫМДАР АЛУ**

**Аннотация.** Бұл мақалада диатомит негізінде полиадсорбент алудың физика-химиялық негіздерінің нәтижесі көрсетілген. Диатомит модификациясы тұз қышқылымен қыздыру арқылы сутек ионының минералдың ішкі құрылымына алдын-ала енгізу арқылы жүргізілді. Модифицирлеу нәтижесінде бастапқы минералмен салыстырығанда меншікті беті үлкен және бастапқы минерал мен синтетикалық сорбенттің пайдалы қасиеттерін үйлестірген сорбент алынады. Адсорбент үшін негізгі материал ретінде әртүрлі физика-химиялық әдістер арқылы қасиеттері және құрамы зерттелген диатомит қолданылды. Зерттеу нәтижелері бойынша қеүектілік құрамының онтайлы шарттары 200 және 500°C температурадағы күйдіру кезінде анықталды. Осындай дайындалған полиадсорбентті улағыш және асыл металдардың иондарын алу мен тазалауға қолдануға болады. Алдын – ала кадмий, мырыш, мыс және корғасынның иондарын алу шарттары зерттеліп, нәтижесінде металдардың 95-97% алынатыны анықталды. Модифицириленген диатомиттің қеүекті құрылымдарын алудың оптимальды жағдайлары құрастырылған, модифицириленген ұлғілердің құрамы, токсинді металдарды бөліп алудың сорбционды сипаттамалары және де кейбір металдардың қеүекті құрылымдарға орнатылған каталитикалық қасиеттері зерттелген.

**Тірек сөздер:** металл, платформа, диатомит, каталитикалық қасиет, модификация, сорбциондық, қеүектілілік.