

NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 51 – 55

UDC 544.77

G. Kurmangazhy¹, A. Sydykova¹,
B. Zhakipbayev², S. Tazhibayeva¹, K. Musabekov¹

¹Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan;²South Kazakhstan University named after M. AuezovGulnarkhank@gmail.com

SORPTION PROPERTIES OF FLASKS AND THEIR MAGNETIC COMPOSITES

Abstract. Adsorbents based on silica clay of Kiyngrackdeposit and their magnetic composites were obtained. It is shown that with increasing time of grinding in a ball mill to 30 minutes the specific area of the flask increases from 520 m²/kg to 1200 m²/kg, however, a further increase in the milling duration leads to a decrease in the efficiency of dispergation. By precipitation of salts of Fe (II) and Fe (III) with ammonium hydroxide in flasks suspension magnetic composites were prepared. By analysis of dispersity it was found that the most probable radius of flask particles is 4.0 μm, and composites – 4.6 microns. Adsorption of methylene blue on the surface of the flask and the composite flask-magnetite was studied. It is established that the main type of interactions between dye and adsorbent is the electrostatic attraction between the cations of methylene blue and ≡SiO⁻ - groups of the flasks. At high concentrations of dye adsorption is implemented by the mechanism of multi-molecular adsorption.

Key words: Flasks of Kiyngrackdeposit, magnetite, methylene blue, adsorption.

УДК 544.77

Г. Курмангажи¹, А.И. Сыдыкова¹,
Б.Е. Жакипбаев², С.М. Тажибаева¹, К.Б. Мусабеков¹

¹Казахский национальный университет им аль-Фараби, Алматы, Казахстан;²Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОПОК И ИХ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ

Аннотация. Получены адсорбенты на основе опок Кынгракского месторождения и их магнитных композитов. Показано, что при увеличении времени помола на шаровой мельнице до 30 минут удельная поверхность опок возрастает от 520 м²/кг, до 1200 м²/кг, однако дальнейшее увеличение длительности измельчения приводит к снижению эффективности диспергирования. Путем соосаждения солей Fe (II) и Fe (III) гидроксидом аммония в суспензии опок получены магнитные композиты опок. Методом дисперсионного анализа установлено, что наиболее вероятные радиусы частиц опок 4,0 мкм, а композитов – 4,6 мкм. Изучена адсорбция метиленового голубого на поверхности опок и композита опоки-магнетит. Установлено, что основным типом взаимодействий между красителем и адсорбентами является электростатическое притяжение между катионами метиленового голубого и ≡SiO⁻ группами опок. В области высоких концентраций красителя адсорбция реализуется по механизму полимолекулярной адсорбции.

Ключевые слова: опоки Кынгракского месторождения, магнетит, метиленовый голубой, адсорбция.

Введение

Глинистые минералы являются одними из наиболее удобных для переработки природных объектов. Они широко используются для получения строительных материалов, керамических

изделий [1,2]. В Казахстане имеются крупные залежи каолинитов, монтмориллонитов, бентонитов, диатомитов и опок. Среди них наименее изученными являются опоки. Особенность их состоит в том, что они являются наиболее обогащенными оксидами кремния, и это может служить основой для их использования в качестве источника силикатов при производстве стекла и теплоизоляционных материалов, а также сорбентов для извлечения поллютантов из сточных вод [3-5]. Высокая пористость позволяет проводить различные модификации с ними для целенаправленного изменения их свойств.

На юге Казахстана имеется несколько месторождений опок: Туркестанское, Туркестан-Урангайское, Кынгракское, Дарбазинское, Шымкентское, Жаусумкумское и Жилгинское. Опоки в них отличаются различным соотношением минерала и опоковидных глин, а также содержанием аморфного SiO_2 , которое, как правило, превышает 65 % [6,7]. Ввиду высокой пористости и большого содержания силикатных групп опоки могли бы служить носителями магнетита, а получаемые на их основе композиционные сорбенты имеют перспективу отделения от растворов с помощью магнитного поля. В связи с этим целью настоящего исследования является получение магнитных композитов опок и определение их сорбционной способности.

Экспериментальная часть

В работе использованы опоки Кынгракского месторождения. Процесс подготовки опок для исследования адсорбции заключался в предварительном диспергировании в шаровой мельнице при различной длительности помола.

Синтез магнетита проводили по методу Элмора с использованием солей двухвалентного и трехвалентного железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «чда» [8,9] в присутствии суспензии опок.

В качестве адсорбата использовали краситель метиленовый голубой (МГ). Опыты по адсорбции метиленового голубого проводили таким образом. Навеску адсорбента (глины или композита опока-магнетит) выдерживали в течение 24 ч в воде для набухания. Затем отделяли ее от воды и смешивали с раствором красителя, полученную смесь интенсивно перемешивали и выдерживали в течение 24 ч. После отделения раствора от твердой фазы определяли в нем содержание красителя. Анализ красителя проводили методом спектрофотометрии. Адсорбцию рассчитывали по формуле:

$$A = (C_1 - C_2) V / m,$$

где C_1 и C_2 – исходная и равновесная концентрации метиленового голубого, ммоль/л; V – объем раствора красителя; m – масса адсорбента, г.

Электронно-микроскопические снимки опок и их магнитных композитов получены с помощью электронного микроскопа Philips CM-10 при 100 кВ. Композиты магнитных глин заранее были диспергированы в ультраочищенной воде (система Milli Q). Аликвоты суспензий наносили на медную пластину.

Дисперсионный анализ суспензий опоки и композита опока-магнетит проводили методом седиментационного анализа по Фигуровскому [10].

Результаты и их обсуждение

Процесс диспергирования играет важную роль в эффективности адсорбции, поскольку от него зависит удельная поверхность адсорбента. Поэтому измельчение частиц опок на шаровой мельнице проводили при различной длительности помола в интервале 0 – 60 мин. Как видно из таблицы 1, при времени помола 30 минут достигается максимальная удельная поверхность, которая увеличивается от 500 м²/кг до 1200 м²/кг. Однако дальнейшее увеличение времени измельчения приводит к снижению площади поверхности. Очевидно, чрезмерное измельчение частиц глины ведет к их агрегации, это вполне допустимо с учетом аморфности силикатов в их составе. Поэтому в дальнейших исследованиях использовали образцы, полученные путем измельчения в течение 30 мин.

Результаты опытов по адсорбции метиленового голубого на поверхности опоки и композита опока-магнетит (рис. 1) показывают, что в области малых исходных концентраций красителя сорбционная активность обоих сорбентов почти одинакова, однако с увеличением концентрации резко возрастает адсорбция на опоке. При этом величина адсорбции метиленового

голубого на поверхности опоки достигает $40 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г, а на композите опока-магнетит составляет $36 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г, эти значения согласуются с данными по адсорбции красителей на глинистых сорбентах и магнитных композитах [5]. Для объяснения различной сорбционной активности минерала опоки и его композита с магнетитом следует учесть, что частицы магнетита синтезируются именно в порах опоки. Как видно из электронно-микроскопических снимков (рис 2), размер пор опок довольно велик. Образованные частицы магнетита закрывают часть пор, что, в свою очередь, уменьшает удельную поверхность сорбента. Тем не менее, факт наличия сорбционных свойств магнитного композита опок является удовлетворительным для получения в перспективе магнитоуправляемых сорбентов и носителей лекарственных веществ.

Таблица 1 - Влияние времени измельчения опок на их удельную поверхность

Время, мин.	Удельная поверхность, м ² /кг	Радиус частиц, мкм
0	520	7,5
15	1050	4,6
30	1200	4,0
60	1090	3,8

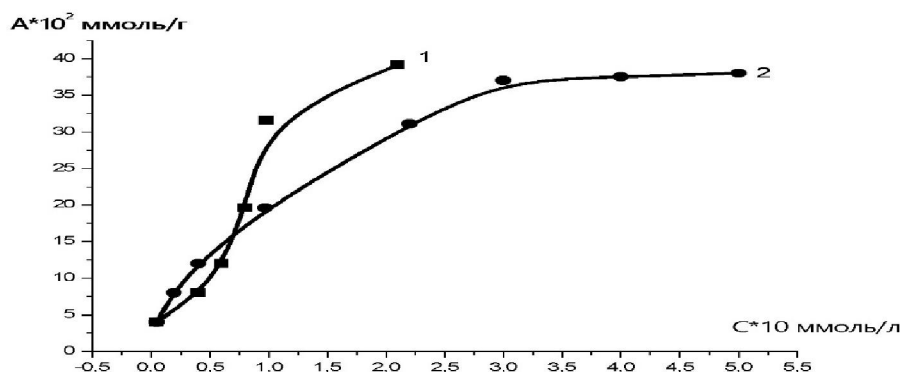


Рисунок 1 - Изотермы адсорбции метиленового голубого на поверхности опоки (1) и композита опока-магнетит (2). T = 298K

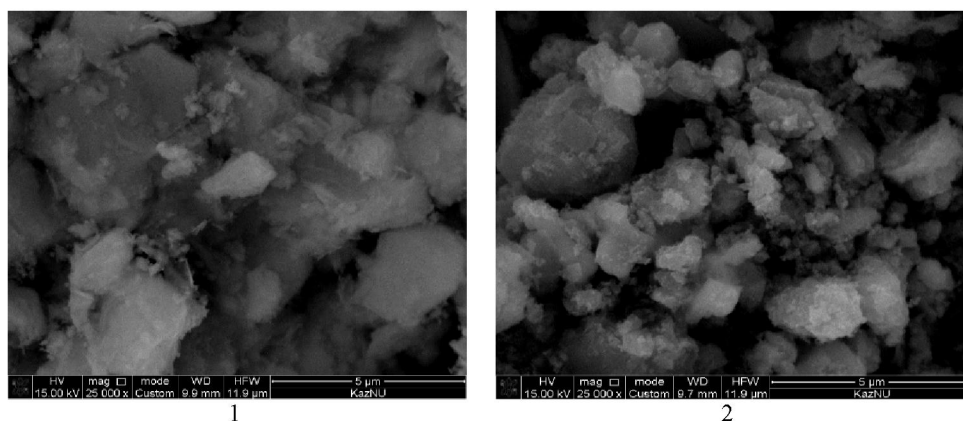


Рисунок 2 - Электронно-микроскопические снимки опок (1) и их магнитных композитов (2)

Наличие частиц магнетита в порах глин подтверждают также данные дисперсионного анализа опок и их композитов с магнетитом. как видно из рисунка 3, наиболее вероятный размер частиц в суспензии опок – 4,0 мкм, а в композите - 4,6 мкм. Действительно, размер частиц глин обычно находится в пределах нескольких микронов, а внедрение в них частиц магнетита, естественно, немного увеличивает их.

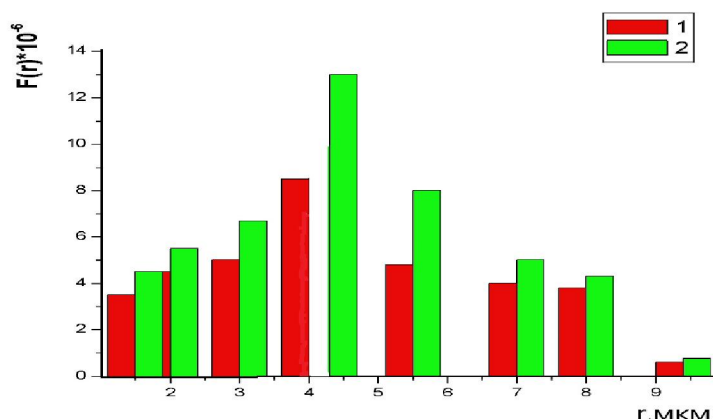


Рисунок 3 - Распределение частиц опоки (1) и композита опока-магнетит (2) по размерам

Что же касается механизма адсорбции метиленового голубого на поверхности опок, то, как видно из рис.1, изотерму адсорбции можно разбить на 2 части: область медленного повышения адсорбции (до изгиба кривой) и область резкого повышения адсорбции. Очевидно, при малых исходных концентрациях красителя его катионы взаимодействуют с $\equiv\text{SiO}^-$ группами поверхности опок за счет электростатических взаимодействий. При повышении концентрации возможна полимолекулярная адсорбция, когда на монослое адсорбата оседают избыточные ионы, образуя следующий слой за счет гидрофобных взаимодействий между неполярными участками ионов красителя.

Кроме того, взаимодействие молекул красителя с поверхностью опок может быть реализовано за счет ионного обмена по ионам натрия и калия.

Пересчет величин адсорбции на степень извлечения красителя из воды показывает (таблица 2), что опоки и их магнитные композиты обеспечивают очистку воды на 99,7-99,8 %.

Таблица 2 - Влияние исходной концентрации метиленового голубого на степень их извлечения с помощью опок и композита опока-магнетит.

Исходная концентрация МГ, ммоль/л	Степень извлечения МГ опоками, %	Степень извлечения МГ композитом опока-магнетит, %
1,0	99,7	99,8
2,0	99,7	99,8
3,0	99,8	99,0
5,0	98,0	96,9
8,0	97,3	95,2
10,0	95,0	93,4

Таким образом, опоки и их магнитные композиты могут служить адсорбентами для очистки воды от катионных красителей. Установлено, что в области высоких концентраций красителя адсорбция на поверхности опок и их магнитных композитов осуществляется по механизму полимолекулярной адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чаус К.В., Чистов Ю.Д., Лабзина Ю.Д. Сырьевые материалы и добавки. Технология производства строительных материалов, изделий и конструкций. Учебник для вузов. М.: Стройиздат, 1988. - 448 с.
- [2] Горбачев Б.Ф., Васянов Г.П., Красникова Е.В. Каолины Орского Зауралья - сырьевая база для формирования в Приволжском федеральном округе специализированного горно-промышленного комплекса // Георесурсы. - 2015. - №4 (63). - С.25-32.
- [3] Жакипбаев Б.Е., Спиридонов Ю.А., Сигаев В.Н. Использование горных пород для получения пеностекла// Стекло и керамика. - 2013.- №4.- С.47-50.

- [4] Бишимбаев В.К., Есимов Б.О., Адырбаева Т.А., Руснак В.В., Егоров Ю.В. Минерально-сырьевая и технологическая база Южно-Казахстанского кластера строительных и силикатных материалов. – Алматы. 2009. – 266с.
- [5] Туранская С.П., Каминский А.Н., Кусяк Н.В., Туров В.В., Горбик П.П. Синтез, свойства и применение магнитоуправляемых адсорбентов // Поверхность. – 2012. – Вып. 4(19). – С. 266-292.
- [6] Кулинич Ю.В., Антоненко А.А., Потеха А.В., Баякунова С.Я., Гойколова Т.В. Месторождения горнорудного сырья Казахстана. Справочник. – Алматы: Министерство экологии и природных ресурсов РК. Т.3. 2000. – 233с.
- [7] Yessimov B., Zhakipbayev B. Foammaterial from natural sources of amorphous silica. Modern science: Problems and Perspectives. V.4. International Center for Education and Technology. USA. 2013. P.409-410.
- [8] Oliveira L.C.A., Rios R.V.R.A., Fabris J.D., Sapag K., Garg V.K., Lago R.M. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water // Appl. Clay Sci. – 2003. – V. 22. – P. 169-177.
- [9] Galindo-Gonzalez C., de Vicente J., Ramos-Tejada M.M., Lopez-Lopez M.T., Gonzalez-Caballero F., Duran J.D.G. Preparation and sedimentation behavior in magnetic fields of magnetite-covered clay particles // Langmuir. – 2005. – V. 21. – P. 4410-4419.
- [10] Мусабеков К.Б., Тажибаева С.М., Омарова К.И., Коканбаев А.К., Кумаргалиева С.Ш., Адильбекова А.О., Оспанова Ж.Б., Есимова А.О., Оразымбетова А.Б. Лабораторные работы по коллоидной химии. Учебное пособие – Алматы: Қазақ университеті 2014. – 130 с.

REFERENCES

- [1] Chaus K.V., Chistov Ju.D., Labzina Ju.D. Syr'evy materialy i dobavki. Tehnologiya proizvodstva stroitel'nykh materialov, izdelij i konstrukcij. Uchebnyy dlya vuzov. M.: Strojizdat, 1988. 448 s.
- [2] Gorbachev B.F., Vasjanov G.P., Krasnikova E.V. Kaoliny Orskogo Zaural'ja - syr'evaya bazadlya formirovaniya v Privolzhskom federal'nom okruge specializirovannogo gorno-promyshlennogo kompleksa // Georesursy. 2015. №4 (63). S.25-32.
- [3] Zhakipbaev B.E., Spiridonov Ju.A., Sigaev V.N. Ispol'zovanie gornykh porod dlya polucheniya penostekla // Steklo i keramika. 2013. №4. S.47-50.
- [4] Bishimbaev V.K., Esimov B.O., Adyrbaeva T.A., Rusnak V.V., Egorov Ju.V. Mineral'no-syr'evaya i tehnologicheskaya baza Juzhno-Kazhastanskogo klastera stroitel'nykh i silikatnykh materialov. Almaty. 2009. 266s.
- [5] Turanskaja S.P., Kaminskij A.N., Kusjak N.V., Turov V.V., Gorbik P.P. Sintez, svoystva i primeneniemagnitoupavljajemyh adsorbentov // Poverhnost'. 2012. Vyp. 4(19). S. 266-292.
- [6] Kulnich Ju.V., Antonenko A.A., Poteha A.V., Bajakunova S.Ja., Goykolova T.V. Mestorozhdeniya gomorudnogo syr'ja Kazahstana. Spravochnik. Almaty: Ministerstvo jekologii i prirodnyh resursov RK. T.3. 2000. – 233s
- [7] Yessimov B., Zhakipbayev B. Foam material from natural sources of amorphous silica. Modern science: Problems and Perspectives. V.4. International Center for Education and Technology. USA. 2013. P.409-410.
- [8] Oliveira L.C.A., Rios R.V.R.A., Fabris J.D., Sapag K., Garg V.K., Lago R.M. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water // Appl. Clay Sci. 2003. V. 22. P. 169-177.
- [9] Galindo-Gonzalez C., de Vicente J., Ramos-Tejada M.M., Lopez-Lopez M.T., Gonzalez-Caballero F., Duran J.D.G. Preparation and sedimentation behavior in magnetic fields of magnetite-covered clay particles // Langmuir. 2005. V. 21. P. 4410-4419.
- [10] Musabekov K.B., Tazhibaeva S.M., Omarova K.I., Kokanbaev A.K., Kumargalieva S.Sh., Adil'bekova A.O., Ospanova Zh.B., Esimova A.O., Orazymbetova A.B.. Laboratornye raboty po kolloidnoj himii. Uchebnoe posobie. Almaty: Kazakuniversity 2014. 130 s.

ӨОЖ: 544.77

¹Құрманғажы Г., ¹Сыдықова А.И., ²Жақыпбаев Б.Е., ¹Тәжібаева С.М., ¹Мұсабеков Қ.Б.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан

²М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қ., Қазақстан

ОПОКАЛАР МЕН ОЛАРДЫҢ МАГНИТТІК КОМПОЗИТТЕРІНІҢ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аннотация. Қыңырақ кенорны опокаларының және олардың магниттік композиттері негізінде адсорбенттер алынды. Опоканы шар диірменінде ұсату уақыты 30 минутқа жеткенде оның меншікті ауданы 520 м²/кг-нан 1200 м²/кг-ға дейін өсетіндігі, алайда ұсату уақытын бұдан асырған жағдайда дисперстеу пәрменділігі азаятындығы көрсетілді. Fe (II) и Fe (III) тұздарын опока суспензиясында аммоний гидроксидімен тұндыру арқылы опоканың магниттік композиті алынды. Дисперстік анализ әдісі көмегімен опока бөлшектерінің басым бөлігінің радиустары 4,0 мкм, ал композит бөлшектері 4,6 мкм құрайтындығы анықталды. Опока және опока-магнетит композиті бетінде метилен көгінің адсорбциясы зерттелді. Бояу мен адсорбенттердің әрекеттесуінің негізгі түрі болып метилен көгі мен опоканың ≡ SiO⁺ топтары арасындағы электростатикалық тартылыс күштері табылады. Бояудың жоғары концентрацияларында адсорбция полимолекулалық адсорбция механизмі бойынша іске асады.

Түйін сөздер: Қыңырақ кенорны опокалары, магнетит, метилен көгі, адсорбция.