

Научная статья
УДК 544.723.212
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.079

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИАТОМИТА ПИОНЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕТИЛЕНОВОМУ СИНЕМУ

**С. Б. Ярусова¹, А. С. Авраменко², А. Е. Панасенко³, М. В. Черепанова⁴,
П. С. Гордиенко⁵, Л. Б. Орлова⁶, П. В. Гриценко⁷**

^{1,3,5–7}Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

^{2,4}ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН, Владивосток, Россия

⁶Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

^{1,7}Владивостокский государственный университет, Владивосток, Россия

¹yarusova@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1500-1319>

²avramenko@biosoil.ru, <https://orcid.org/0009-0009-3837-743X>

³rago@bk.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7875-6068>

⁴cherepanova@biosoil.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6530-0093>

⁵pavel.gordienko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1537-2977>

⁶orlova.lb@dvfu.ru

⁷polina.gritsenko.00@inbox.ru

Аннотация

Исследованы сорбционные свойства диатомита Пионерского месторождения (Приморский край) по отношению к органическому красителю катионного типа — метиленовому синему (МС). Приведена изотерма сорбции МС в статических условиях при температуре 20 °С, соотношении твёрдой и жидкой фаз Т:Ж = 1:1000, в диапазоне концентраций красителя 50–500 мг/л. Исследована кинетика сорбции МС при температуре 20, 40 и 60 °С, проведён анализ кинетических кривых адсорбции МС диатомитом моделями химической кинетики.

Ключевые слова:

диатомит, метиленовый синий, сорбция, химическая кинетика

Финансирование:

государственное задание Института химии ДВО РАН (FWFN (0205)-2022-0002, тема 2, разделы 3, 5),
государственное задание ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН (тема № 124012200182-1).

Для цитирования:

Исследование сорбционных свойств диатомита Пионерского месторождения по отношению к метиленовому синему / С. Б. Ярусова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 480–485. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.079.

Original article

STUDY OF SORPTION PROPERTIES OF DIATOMITE FROM THE PIONEER DEPOSIT IN RESPECT TO METHYLENE BLUE

**S. B. Yarusova¹, A. S. Avramenko², A. E. Panasenko³, M. V. Cherepanova⁴, P. S. Gordienko⁵,
L. B. Orlova⁶, P. V. Gritsenko⁷**

^{1,3,5–7}Institute of Chemistry, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

^{2,4}Federal Science Centre of the East Asia Terrestrial Biodiversity of the Far East Branch of the RAS, Vladivostok, Russia

⁶Far East Federal University, Vladivostok, Russia

^{1,7}Vladivostok State University, Vladivostok, Russia

¹yarusova@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1500-1319>

²avramenko@biosoil.ru, <https://orcid.org/0009-0009-3837-743X>

³rago@bk.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7875-6068>

⁴cherepanova@biosoil.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6530-0093>

⁵pavel.gordienko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1537-2977>

⁶orlova.lb@dvfu.ru

⁷polina.gritsenko.00@inbox.ru

Abstract

The sorption properties of diatomites from the Pionersky deposit (Primorsky Krai) in relation to the organic dye of cationic type — methylene blue (MB) — have been studied. The isotherm of MB sorption under static conditions at 20 °C, the ratio of solid and liquid phases T:L = 1:1000, in the range of dye concentrations 50–500 mg/l is presented. The kinetics of MB sorption at temperatures of 20, 40 and 60 °C was investigated; the kinetic curves of MB adsorption by diatomite were analyzed by chemical kinetics models.

Keywords:

diatomite, methylene blue, sorption, chemical kinetics

Funding:

state assignment of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS (FWFN (0205)-2022-0002, topic 2, sections 3, 5), State assignment of the Federal Tax Service for Biodiversity of the Far Eastern Branch of RAS (topic No. 124012200182-1).

For citation:

Study of sorption properties of diatomite from the Pioneer deposit in respect to methylene blue / S. B. Yarusova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 480–485. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.079.

Введение

Диатомиты относятся к неметаллическим полезным ископаемым, состоящим преимущественно (до 80 %) из аморфного кремнезёма. Наряду с исследованиями по возможности использования диатомита в качестве наполнителя в различных отраслях промышленности, значительный блок научных работ освещает применение диатомита и композиционных материалов на его основе в процессах очистки водных сред от целого ряда неорганических и органических загрязняющих веществ (тяжёлых металлов, радионуклидов, нефтепродуктов, красителей) [1–4].

Настоящее исследование посвящено комплексному изучению диатомитов Пионерского месторождения, расположенного в 2 км к северо-западу от с. Тереховка Приморского края. Впервые геологоразведочные работы на данном месторождении были проведены в 1944–1945 гг. [5], в 1955 г. произошла переоценка запасов диатомитов [6], а позднее проведено ревизионное опробование пород [1]. Оно показало возможные способы использования диатомитов месторождения как гидравлической добавки в цемент, в качестве природных минеральных сорбентов для очистки продуктов переработки нефти, регенерации отработанных нефтяных масел, рафинирования растительных масел и жиров морских зверей и рыб. В настоящее время месторождение не отрабатывается.

Для оценки эффективности процесса адсорбции токсичных веществ с низкой молекулярной массой в работе проведено изучение сорбционных свойств данной породы по отношению к известному органическому красителю катионного типа — метиленовому синему (МС).

Экспериментальная часть

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в CuK α -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Количественное определение элементного состава проводили с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (Япония).

Для изучения адсорбционных свойств диатомита использовали метиленовый синий C₁₆H₁₈N₃SCl (ч. д. а., M 319,85 г/моль). Исследование сорбции МС из водных растворов проводили в статических условиях при температуре 20 °C. К навескам образца прибавляли раствор красителя (соотношение сорбент:раствор 1:1000) концентрации 50–500 мг/л и перемешивали в течение 40 мин. Для получения кинетических кривых адсорбции навески диатомита массой 0,01 г вносили в пробирки, прибавляли 10 мл исходного водного раствора МС (C₀(МС) = 852,2 мг/л; pH = 7,48) и перемешивали от 1 до 60 мин. После перемешивания суспензию центрифугировали, оптическую плотность раствора измеряли на спектрофотометре ЗОМЗ КФК-3-01 (Россия) при длине волны 657 нм.

Сорбционную ёмкость (A_c, ммоль·г⁻¹) исследуемых образцов рассчитывали по формуле

$$A_c = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где C_{исх} — исходная концентрация МС в растворе, ммоль·л⁻¹; C_p — равновесная концентрация МС в растворе, ммоль·л⁻¹; V — объём раствора, л; m — масса сорбента, г.

Результаты исследований

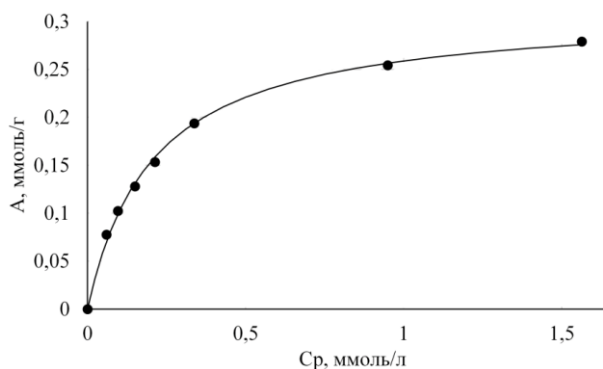


Рис. 1. Изотерма адсорбции МС диатомитом

плотность диатомита — 3,19 г/см³. На рис. 1 приведена изотерма адсорбции МС. Для оценки сорбционных свойств полученную изотерму анализировали в координатах уравнения Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха.

Найденные графическим способом параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха представлены в табл. 1, из которой видно, что процесс сорбции МС диатомитом наилучшим образом описывается уравнением Ленгмюра, о чем свидетельствуют коэффициент корреляции.

Таблица 1

Параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха при сорбции МС диатомитом

Уравнения Ленгмюра			Уравнения Фрейндлиха		
$A_m, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	$k, \text{л} \cdot \text{ммоль}^{-1}$	R^2	$K_F, (\text{ммоль/г}) \cdot (\text{л/ммоль})^{1/n}$	$1/n$	R^2
0,31	4,8	0,9995	3,89	0,3852	0,9724

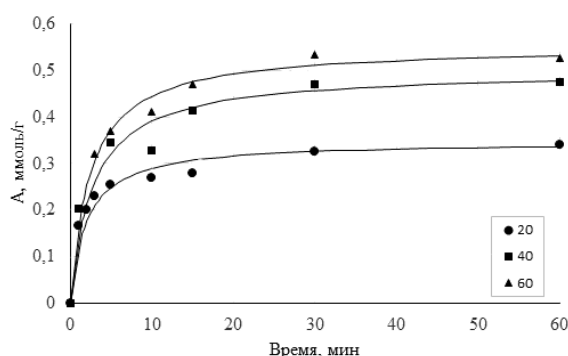


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции МС диатомитом при различных температурах

На рис. 2 приведены кинетические кривые сорбции МС диатомитом при температурах 20, 40 и 60 °С. Как видно из рисунка, при различных температурах наблюдаются изменения в кинетике адсорбции метиленового синего. С повышением температуры от 20 до 60 °С сорбционная ёмкость исследуемого диатомита увеличивается с 0,34 до 0,55 ммоль·г⁻¹.

Полученные данные по величине сорбционной ёмкости от температуры и времени сорбции обработаны также в соответствии с моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядка:

$$\log (A_e - A_t) = \log A_e - \frac{k_1}{2,303} t; \quad (2)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} t, \quad (3)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости сорбции модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка соответственно; A_e , A_t — сорбционная ёмкость в состоянии равновесия и в момент времени t соответственно.

Кажущиеся псевдо-скоростные константы k_1 и k_2 , соответствующие квадраты коэффициентов корреляции R^2 , показывающие правильность соотнесения с кинетическими моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты обработки кинетических кривых адсорбции МС
диатомитом моделями химической кинетики

Температура, °С	Кинетическая модель			
	псевдо-первого порядка		псевдо-второго порядка	
	$k_1 \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹	R^2	k_2 , г·ммоль ⁻¹ ·мин ⁻¹	R^2
20	0,078	0,9565	1,44	0,9982
40	0,11	0,9543	0,72	0,9962
60	0,09	0,9519	0,75	0,9986

Из представленных в табл. 2 данных следует, что процесс сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдо-второго порядка, о чём свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Авторами проведён анализ научной литературы, связанной с изучением сорбционных свойств диатомита с различных месторождений России, Египта, Ирана, Иордании, Китая. Установлено, что сорбционные свойства изученного авторами материала сопоставимы с имеющимися в литературе характеристиками немодифицированных диатомитов других месторождений. Сорбционная ёмкость природных диатомитов без какой-либо модификации варьирует от 1,72 до 143,3 мг/г [7–12]. В ряде случаев после модификации она увеличивается, однако её значение ниже, чем у диатомита Пионерского месторождения (99,8 мг/г).

Выводы

Изучение сорбционных свойств диатомита Пионерского месторождения (Приморский край) по отношению к метиленовому синему в статических условиях при температуре 20 °С показало, что процесс сорбции МС диатомитом наилучшим образом описывается уравнением Ленгмюра с коэффициентом корреляции 0,9995. С повышением температуры от 20 до 60 °С сорбционная ёмкость исследуемого диатомита увеличивается с 0,34 до 0,55 ммоль·г⁻¹. Кинетика сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдо-второго порядка. Значение максимальной сорбционной ёмкости сопоставимо с имеющимися в научной литературе данными по сорбционным свойствам других природных немодифицированных диатомитов и в ряде случаев превышает приведённые значения.

Список источников

1. Кремнистые породы СССР (диатомиты, опоки, трепелы, спонголиты, радиоляриты) / У. Г. Дистанов [и др.] Казань: Татар. кн. изд-во, 1976. 412 с.
2. Mohamedbaker H. G. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications // Asian J. Materials Science. 2010. Vol. 2 (3). P. 121–136.
3. Environmental Applications of Diatomite Minerals in Removing Heavy Metals from Water / Y. Zhao [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2019. Vol. 58, Is. 28. P. 11638–11652.
4. Убаськина Ю. А., Коростелева Ю. А. Исследование возможности практического применения диатомита для очистки сточных вод // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. № 7. С. 92–96. doi:10.12737/article_5940f0199950b7.10091901.

5. Алексеев М. И., Воронина Н. Г. Отчёт о результатах геологоразведочных работ на Пионерском месторождении диатомитов / Сибгеолнеруд. 1945 г. (фондовые материалы).
6. Козлов-Корсунский В. В. Отчёт о результатах поисковых работ на диатомитовые породы в пределах Дальнего Востока / Главстройпроект. 1955 г. (фондовые материалы).
7. Убаськина Ю. А., Алехина М. Б. Адсорбция метиленового синего на Инзенском диатомите // Четвёртый междисциплинарный науч. форум с междунар. участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 27–30 ноября 2018 г.): сборник материалов. М., 2018. Т. 2. С. 683–684.
8. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study / M. A. Al-Ghouti [et al.] // J. Hazardous Materials. 2009. Vol. 165. P. 589–598.
9. Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide / Z. Jian [et al.] // Applied Clay Science. 2013. Vol. 83–84. P. 12–16.
10. Ebrahimi P., Kumar A. Diatomite Chemical Activation for Effective Adsorption of Methylene Blue Dye from Model Textile Wastewater // Intern. J. Environmental Science and Development. 2021. Vol. 12, No. 1. P. 23–28.
11. Enhancing adsorption capacity of Egyptian diatomaceous earth by thermo-chemical purification: Methylene blue uptake E. A. Mohamed [et al.] // J. Colloid and Interface Science. 2019. V. 534. P. 408–419.
12. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica / Z. Al-Qodah [et al.] // Desalination. 2007. Vol. 217. P. 212–224.

References

1. Distanov U. G., Kopejkin V. A., Kuznecova T. A., Kopysov Yu. G., Petrushko E. Ya., Silant'ev V. N., Trofimova N. G., Hamhadze N. I., Chelidze D. G. *Kremnistye porody SSSR [Siliceous rocks in the USSR]*. Kazan', Tatarskoe knizhnoe izdatel'stvo, 1976, 412 p.
2. Mohamedbaker H. G. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications. Asian Journal of Materials Science, 2010. Vol. 2 (3), pp. 121–136.
3. Zhao Y., Tian G., Duan X., Liang X., Meng J., Liang J. Environmental Applications of Diatomite Minerals in Removing Heavy Metals from Water. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019. Vol. 58, Is. 28, pp. 11638–11652.
4. Ubas'kina Yu. A., Korosteleva Yu. A. Issledovanie vozmozhnosti prakticheskogo primeneniya diatomita dlya ochistki stochnyh vod [Study of the possibility of practical application of diatomite for wastewater treatment]. *Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova [Bulletin of Belgorod state technological university of V.G. Shukhov]*, 2017, No. 7, pp. 92–96. (In Russ.).
5. Alekseev M. I., Voronina N. G. *Otchet o rezul'tatah geologorazvedochnykh rabot na Pionerskom mestorozhdenii diatomitov (fondovye materialy)* [Report on the results of geological exploration at the Pionersky diatomite deposit]. 1945.
6. Kozlov-Korsunskij V. V. *Otchet o rezul'tatah poiskovykh rabot na diatomitovye porody v predelakh Dal'nego Vostoka (fondovye materialy)* [Report on the results of prospecting for diatomite rocks within the Far East]. 1955.
7. Ubas'kina Yu. A., Alekhina M. B. Adsorbciya metilenovogo sinego na Inzenskom diatomite [Adsorption of methylene blue on Inza diatomite]. *Chetvertyj mezhdisciplinarnyj nauchnyj forum s mezhdunarodnym uchastiem "Novye materialy i perspektivnye tekhnologii" (Moskva, 27–30 noyabrya 2018 g.)* [The Fourth Interdisciplinary Scientific Forum with International Participation "New Materials and Advanced Technologies" (Moscow, November 27–30, 2018)]. Moscow, Buki Vedi, 2018, Vol. II, pp. 683–684. (In Russ.).
8. Al-Ghouti M. A., Khraisheh M. A. M., Ahmad M. N. M., Allen S. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study. Journal of Hazardous Materials, 2009. Vol. 165, pp. 589–598.
9. Jian Z., Qingwei P., Meihong N., Haiqiang S., Na L. Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide. Applied Clay Science, 2013, Vol. 83–84, pp. 12–16.

10. Ebrahimi P., Kumar A. Diatomite Chemical Activation for Effective Adsorption of Methylene Blue Dye from Model Textile Wastewater. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2021, Vol. 12, No. 1, pp. 23–28.
11. Mohamed E. A., Selim A. Q., Zayed A. M., Komarneni S., Mobarak M., Seliem M. K. Enhancing adsorption capacity of Egyptian diatomaceous earth by thermo-chemical purification: Methylene blue uptake, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, Vol. 534, pp. 408–419.
12. Al-Qodah Z., Lafi W. K., Al-Anber Z., Al-Shannag M., Harahsheh A. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. *Desalination*, 2007, Vol. 217, pp. 212–224.

Информация об авторах

Софья Борисовна Ярусова — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник; заведующая базовой кафедрой Владивостокского государственного университета;

Александра Сергеевна Авраменко — кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник;

Александр Евгеньевич Панасенко — кандидат химических наук, заведующий лабораторией;

Марина Валерьевна Черепанова — кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник;

Павел Сергеевич Гордиенко — доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией;

Людмила Борисовна Орлова — инженер-технолог, магистрант;

Полина Владимировна Гриценко — лаборант, студент IV курса бакалавриата.

Information about the authors

Sofya B. Yarusova — PhD (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher, Head of the basic Department, Vladivostok State University;

Aleksandra S. Avramenko — PhD (Geology and Mineralogy), Researcher;

Alexander E. Panasenko — PhD (Chemistry), Head of the Laboratory;

Marina V. Cherepanova — PhD (Geology and Mineralogy), Senior Researcher;

Pavel S. Gordienko — Dr. Sci. (Engineering), Professor, Head of the Laboratory;

Lyudmila B. Orlova — Technology Engineer, Master's Degree Student;

Polina V. Gritsenko — Laboratory assistant, Bachelor Student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.