

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО КАОЛИНА ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ И КИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ

А.К. Оспанова*, Ж.Б. Бекисанова, Б. Балтабаева, Д.Т. Рахматуллаева

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Казахстанский каолин характеризуется высокой химической, термической и механической стабильностью, и является экологически безопасным и дешевым отечественным глинистым минералом. Однако удельная поверхность природного каолина не превышает 17-20 м²/г и поэтому целесообразно его модифицировать с целью улучшения поверхностных и адсорбционных характеристик. Разработан способ получения высокопористого носителя на основе Казахстанского каолина. Каолин предварительно подвергают кислотной активации 10% фосфорной кислотой при 90-100 °С и дальнейшей термической модификацией при 500 °С с целью увеличения удельной поверхности. Для получения высокопористого каолина был использован метод Штобера, который основан на гидролизе алкоксидов кремния в водно-спиртовой среде. Образцы каолина, после кислотной модификации, обрабатывали олигосиликатом при соотношении весовых частей модифицированный каолин:органический полимер:тетраэтоксилан, равном 1:1:3 до получения однородной массы с последующей термоактивацией при 550 °С. В качестве органического полимера для реакции гидролиза тетраэтоксилана использовали полиэтиленгликоль в 4000 г/моль. Удельная поверхность модифицированного каолина увеличивается практически с 13,453 до 616,831 м²/г. Полученный композитный материал может быть использован: как платформа для получения нанокатализаторов в химической технологии, как высокопористый сорбент для концентрирования, извлечения и обезвреживания ионов токсичных и радиоактивных металлов из промышленных сточных вод, и как носитель для лекарственных веществ в фармацевтической отрасли.

Ключевые слова: каолин, термическая и кислотная активация, тетраэтоксилан, удельная поверхность.

1. Введение

В современной химической технологии уделяется большое внимание способам получения высокопористых носителей для каталитических систем, платформ для доставки лекарственных препаратов, сорбентов для очистки сточных вод от загрязняющих веществ. В качестве основ для получения мезопористых носителей целесообразно использовать экологически безопасные и экономически выгодные для использования природные материалы. В этом отношении глинистые природные минералы являются наиболее привлекательными материалами с точки зрения материальных затрат и их переработки [1,2]. В Казахстане имеются значительные залежи глинистых минералов, которые могут быть перспектив-

ными источниками для получения различных композитных материалов с нужными физико-химическими характеристиками [3-5]. Такие композитные материалы могут быть получены на основе природных и дешевых сырьевых запасов страны. Среди таких композитов, мезопористые кремнеземные материалы играют исключительную роль. Они обладают такими свойствами, как высокая химическая, термическая и механическая стабильность, низкая токсичность, хорошие адсорбционные свойства и низкие материальные затраты на их переработку [6,7]. Направление и эффективность использования мезопористых кремнеземных материалов определяется еще и их текстурными характеристиками: удельной поверхностью, объемом пор, распределением объема пор по размерам и поэтому дополни-

*Ответственный автор
E-mail: ospanova_a@mail.ru(А.К. Оспанова)

тельное модифицирование природных материалов может увеличить эти характеристики в нужном направлении [8–10]. Поэтому установление условий получения композитных материалов с определенными свойствами на основе глинистых минералов является актуальным направлением в теоретической и прикладной химии.

Среди распространенных глинистых минералов Казахстана перспективным кандидатом на модификацию физико-химических характеристик является каолин, большие залежи которого сосредоточены на месторождении Алексеевское Кокшетауской области. Так как удельная поверхность природного каолина не превышает 17-20 м²/г, то использовать его как сорбент или как носитель для каталитических систем и лекарственных веществ не очень целесообразно. С другой стороны, экологическая безопасность, дешевизна, термическая и химическая устойчивость минерала [9,11] привлекает исследователей модифицировать его основу с целью увеличения удельной поверхности и получения высокопористого композитного материала как носителя для медико-биологических агентов. Хорошо известной модификацией глинистых минералов является «кислотная активация» [12–14], которая растворяет атомы металлов из октаэдрических листов, оставляя большие поры внутри структуры и в конечном итоге образуя аморфные листы оксида кремния [13,15]. Такая активация улучшает адсорбционные свойства глинистых минералов [16], и может быть полезна для систем доставки лекарств, требующих кислых условий. Модификация глины кислотами происходит путем извлечения растворимых примесей (таких как кальцит), замены межслойных катионов протонами и кислотного выщелачивания Mg²⁺, Al³⁺ и Fe³⁺ из октаэдрических слоев, что приводит к повышению кислотности по Бренстеду. В процессе такой обработки [14,17–19] нужно учитывать природу кислоты и глины, концентрацию кислоты, температуру, время контакта и соотношение кислоты и глины, что позволяет контролировать нужный уровень модификации глины.

Степень выщелачивания диатомита [20] оценивали по времени кислотного выщелачивания и переменными концентрациями кислот. Согласно полученным результатам, эффект увеличения концентрации кислоты был больше, чем эффект увеличения времени выщелачивания. При этом, не только кислот-

ное выщелачивание улучшает химическую поверхность диатомита и каолина, но и термическая обработка весьма желательна. Хотя термическая обработка улучшает прочность на сжатие и химическую поверхность, но значительное повышение температуры приводит к разрушению пор диатомита и каолина, и конденсации частиц, что приводит к уменьшению площади поверхности [20,21]. Для сохранения пористой структуры и предотвращения потери при термообработке, температура прокаливания должна быть не более 600 °С.

Термическая активация в сочетании с кислотной обработкой изменяет физико-химические характеристики в нужном направлении для получения композитных материалов с целенаправленными свойствами. Альтернативным методом дополнительного улучшения текстурных характеристик глинистых минералов может быть активация тетраэтоксисилоном по методу Штобера. В связи с этим, в данной статье приведены физико-химические условия способа получения высокопористого каолина из отечественного сырья путем термической и кислотной активации в сочетании с активацией тетраэтоксисилоном. Новизна разработанного способа получения высокопористого носителя на основе казахстанского сырья подтверждена патентом РК [22].

2. Экспериментальная часть

В данном исследовании были использованы природный каолин «Алексеевского» месторождения Кокшетауской области.

Используемые растворы: Полиэтиленгликоль, M = 4000, BioChemica, этанол (96%), тетраэтоксисилол (ТЕОС) «Sigma Aldrich», 98%, ρ = 0,933 г/см³, M = 208,33 г/моль, растворы фосфорной, серной кислот марки «х.ч.»

Химический состав исследуемых образцов каолина определяли методами рентгенофлуоресцентного анализа (ФОКУС-2М). ИК-спектры определяли на спектрометре (Perkin-Elmer, Spectrum 65). Структура и морфология поверхности были сняты на приборе СЭМ SEM-EDX Quanta 3D 200i Dual system, FEI. Удельную поверхность определяли на приборе Сорбтометр-М 220 В, 50 Гц, P = 250 Вт.

2.1 Химическая модификация каолина

Образец каолина, модифицированного фосфорной кислотой (КАО+Н₃РO₄) проводили в две стадии. На первой стадии глинистые об-

разцы первоначально промывали дистиллированной водой и сушили в печи при 60 °С, а затем проводили кислотную обработку каолина в интервале концентраций от 10% до 30% H_3PO_4 при 100 °С в течение 5 ч, в соотношении Т:Ж = 1:10, регулярно добавляли воду в стакан для поддержания постоянного уровня жидкости в процессе нагрева. Далее осадок промывали до нейтральной рН=7. Осадок отделяли, высушивали и подвергали прокаливанию 2 ч при 500 °С.

На второй стадии для получения высокопористого каолина был использован метод Штобера, который основан на гидролизе алкоксидов кремния в водно-спиртовой среде. Образцы каолина, модифицированного олигосиликатом ($КАО+H_3PO_4+ОСТ$) проводили при соотношении весовых частей модифицированный каолин:органический полимер:тетраэтоксилан, равном 1:1:3. В качестве органического полимера для реакции гидролиза тетраэтоксилана использовали полиэтиленгликоль в 4000 г/моль. Навеску спирторастворимого полимера полиэтиленгликоля в количестве 1,3 г растворяли в 20 мл этанола, содержание воды 4%, затем добавляли 0,30 мл 1М соляной кислоты и тетраэтоксилан (плотностью $\rho = 0,933$) в количестве 3 г. Раствор перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре и вносили при перемешивании 1 г каолина, подвергшийся до этого кислотной активации фосфорной кислотой. Затем полученную суспензию испаряли встряхиванием на шейкере при комнатной температуре в течение 6 ч. Далее смесь обдували теплым воздухом при 50-60 °С в течение 2 ч, продолжая встряхивание. Полученный порошок сушили 1 ч при 100 °С и затем выдерживали в муфельной печи при 550 °С в течение 6 ч, получая таким

образом высокопористый носитель на основе каолина.

3. Результаты и обсуждение

Кислотная модифицирование глинистых минералов традиционно включает три стадии: удаление обменных катионов (декатионирование), dealюминирование каркаса и образование аморфной кремнийкислородной фазы. Такие же процессы наблюдается и при активации каолина фосфорной кислотой, выбор которой обусловлен тем, что она менее агрессивная, чем соляная и серная кислота, и модификация не приведет к сильной деструкции основы каолина. Отрицательный заряд модифицированного каолина повышается после кислотной модификации, потому что положительно заряженные частицы перешли в раствор кислоты. Результаты термической обработки природного и модифицированного каолина при температурах от 300 до 800 °С показали, что оптимальной температурой активации является 500–550 °С, которой соответствует наиболее постоянная удельная поверхность образцов каолина [21]. После термической обработки образцы каолина подвергают помолу в мельнице до однородной дисперсности частиц для дальнейшего исследования физико-химических характеристик.

Каолин представляет собой слоистую структуру, состоящую из тетраэдрического листа (SiO_4) и октаэдрического (AlO_6), которые связаны между собой атомами кислорода с расстоянием 0,97 нм. На рис. 1 изображены снимки СЭМ природного каолина (а), обработанного фосфорной кислотой ($КАО+H_3PO_4$) (б) и олигосиликатами ($КАО+H_3PO_4+ОСТ$) (в).

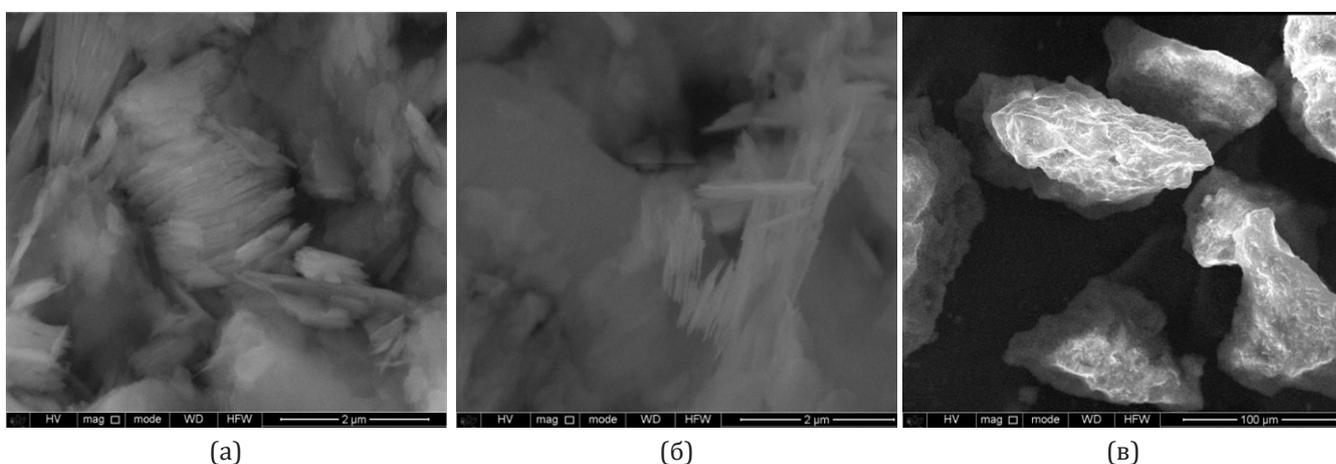


Рис. 1. СЭМ изображения природного (а) модифицированного фосфорной кислотой ($КАО+H_3PO_4$) (б) и олигосиликатами ($КАО+H_3PO_4+ОСТ$) (в) образцов каолина.

На рис. 1а четко заметны пластинки листов псевдогексагональной формы, так называемые «книжки» (вертикальная стопка) каолина с толщиной менее 100 нм. Встречаются отдельные обломки хлопьев с шероховато-острыми краями. После модификации фосфорной кислотой морфология и структура становится более гладкой. Обломки хлопьев встречаются реже, упорядоченная стопка листов SiO_4 и AlO_6 присутствует, но в меньшей мере. Возможно это связано с тем, что фосфорная кислота является мягкой кислотой, не разрушающая структуру глинистого минерала, но при этом способна очистить от примесей некоторых металлов. Обработка модифицированного каолина олигосиликатами (ОСТ) полностью меняет структуру поверхности. Заметно появление отдельных частиц каолина с размером (менее 150 μm), обломки хлопьев «вертикальная стопка» каолиновых листов полностью отсутствуют. Визуально прослеживается изменение окраски и структуры обработанных образцов каолина, рис. 2.

Кислотная активация каолина приводит к уменьшению концентрации некоторых катионообменных металлов и внедрению ионов протона как на поверхность, так и во внутреннюю часть образца каолина на места ушедших ионов металла. В результате ионы водорода связываются с активными центрами каолина по схеме, рис. 3.

В результате элементного анализа установлено, что после модификации фосфорной кислотой уменьшается концентрация катионообменных металлов таких как железо, марганец, хром, никель, титан и алюминий, либо полностью уходит как кальций в виде растворимых солей металлов и происходит замещение металлов в кристаллической решетке каолина атомами водорода т.е. наблюдается протонирование образцов каолина по таблице 1.

Во второй ступени модификации происходит значительное увеличение кремния в составе каолина, что связано с гидролизом тетраэтоксилана и образованием мезопористых частиц SiO_2 и увеличение концентрации кремния с 41,38 до 70,54 в составе каолина и уменьшение алюминия с 38,37 до 6,891. В образцах увеличивается также содержание железа, никеля и титана. Это связано с изменением массового соотношения элементов в составе модифицированного каолина.

Удельная поверхность изучена методом Брюнера-Эммета-Теллера (БЭТ). Результаты удельных поверхностей образцов каолина значительно изменились после модификации кислотами и тетраэтоксиланом, таблица 2.

Природный каолин обладает низкой удельной поверхностью 13,453 m^2/g , после кислотной обработки удельная поверхность увеличивается до 33,166 m^2/g , что приводит к увеличению удельного объема пор с 0,006 до 0,014 при



Рис. 2. Внешний вид образцов каолина (кислотная модификация).

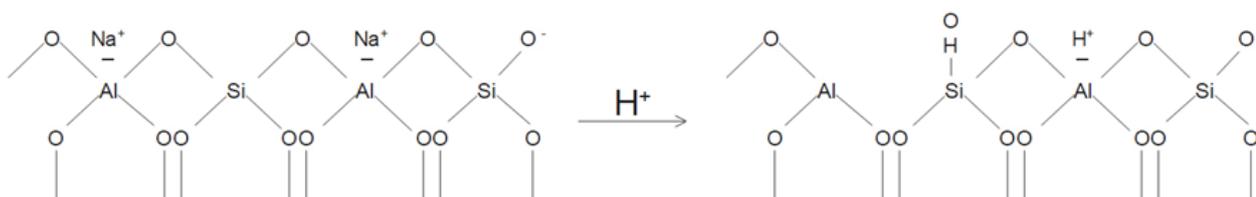


Рис. 3. Схема активации поверхности каолина с кислотным реагентом.

Таблица 1. Элементный состав природного и модифицированного каолина

Образец	Химический элемент								
	K	Ca	Fe	Mn	Cr	Ni	Si	Ti	Al
Природный каолин	11,579	0,012	6,552	0,097	0,089	0,105	38,59	3,192	39,82
КАО+Н ₃ РО ₄	11,538	-	5,759	0,082	0,058	0,034	41,38	2,783	38,37
КАО+Н ₃ РО ₄ + олигосиликат	11,572	-	7,153	0,007	0,077	0,109	70,54	3,65	6,891

Таблица 2. Удельная поверхность природного и модифицированного каолина

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Природный каолин (КАО)	13,453	0,006	1,713
КАО+Н ₃ РО ₄	33,166	0,014	1,713
КАО+ОСТ+Н ₃ РО ₄	616,831	0,264	1,713

постоянстве средних размеров пор. После второй ступени модификации олигосиликатами удельная поверхность увеличивается в 45 раз, а удельный размер пор в 44 раз по отношению к природному каолину. Средний размер пор остается неизменным 1,713 нм. Такое увеличение удельной поверхности при модификации олигосиликатами объясняется формированием при гидролизе опалоподобных структур в виде мезопористых частиц диоксида кремния, как характерно для синтеза монодисперсных частиц методом Штобера [22].

Такое изменение структурных характеристик подтверждается результатами ИК спектров полученных образцов каолина, рис. 4.

В ИК-спектрах природного каолина, широкая полоса поглощения при ~ 1224 см⁻¹ соответствуют асимметричному растяжению

связей Si-O-Si, а возникшая полоса при ~ 1037 см⁻¹ обусловлена чередующимися растягивающимися колебаниями Si-O-Si и Al-O-Al связей [23]. Характерное колебание при ~ 810 см⁻¹ относится к Me-OH-Me (Me = Fe, Mg, Al) связи [24], пик при ~ 557 см⁻¹ соответствует колебаниям связей Al⁴⁺-O-Si, где Al присутствует в октаэдрической координации, а полоса при ~ 476 см⁻¹ указывает на внутривибрационную изгиб связей Si-O и Al-O [23], происходящих из отдельных тетраэдров. Широкие полосы при ~ 3666 и 3464 см⁻¹ обусловлены колебаниям растяжения OH-групп (Al-OH-Al), расположенных по краям поверхности каолина. Узкая полоса при ~ 1633 см⁻¹ отвечают за деформационные H-O-H колебания адсорбированных молекул воды [25]. Основными изменениями в ИК-спектрах кислотно-модифицированного

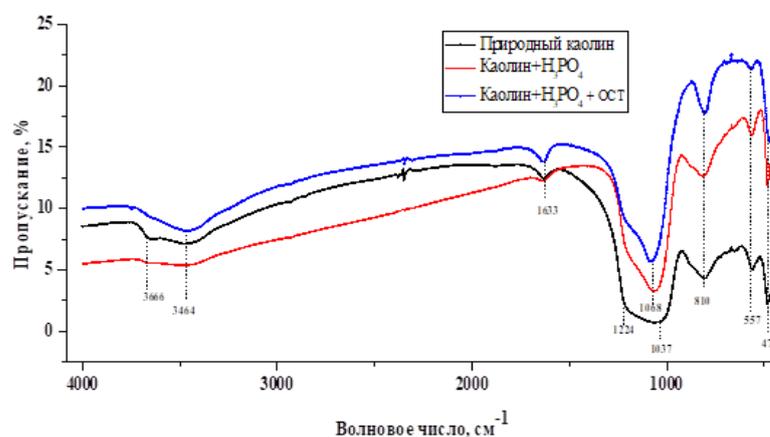


Рис. 4. ИК-спектры природного и модифицированного каолина.

Таблица 3. Влияние концентрации фосфорной кислоты на величину удельной поверхности в процессе модификации каолина.

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Природный каолин (КАО)	13,453	0,006	1,713
КАО+Н ₃ РО ₄ , 5%	32,18	0,011	1,713
КАО+Н ₃ РО ₄ +ОСТ	540,126	0,212	1,713
КАО+Н ₃ РО ₄ , 10%	33,166	0,014	1,713
КАО+Н ₃ РО ₄ +ОСТ	616,831	0,264	1,713
КАО+Н ₃ РО ₄ , 20%	34,45	0,256	1,713
КАО+Н ₃ РО ₄ +ОСТ	602,745	0,265	1,713

каолина (каолин+Н₃РО₄), являются выравнивание интенсивности в широких полосах при ~3666 и 3464 см⁻¹, что обуславливается уменьшением ОН-групп на поверхности.

Также появление интенсивного пика при ~1068 см⁻¹ относится Si-O-Si асимметричным растягивающим колебаниям. В ИК-спектрах каолин+Н₃РО₄+ОСТ после нанесения олигосиликата можно увидеть появление широкой полосы при ~3464 см⁻¹, которое соответствует растягивающим колебаниям связанных ОН-групп на поверхности каолина.

Результаты ИК спектроскопического анализа подтверждают сохранение основы кристаллической решетки каолина и указывают на изменение только кристаллофизических характеристик модифицированного каолина, таких как удельная поверхность и объем пор, как было установлено ранее методом Брунера-Эммета-Теллера (БЭТ).

Результаты влияния концентрации фосфорной кислоты на величину удельной поверхности модифицированного каолина при постоянстве весовых частей каолин:органический полимер:тетраэтоксилан, равном 1:1:3 (примеры 1-3) представлены в таблице 3.

Результаты этих исследований показали, что средние концентрации кислоты влияют незначительно, но при этом удельная поверхность увеличивается и при разработке способа получения высокопористого каолина, для модификации природного минерала была использована 10% фосфорная кислота.

Таким образом, результаты физико-химического исследования природного и модифицированного каолина, позволили разработать способ получения нового высокопористого носителя на основе Казахстанского каолина. Предварительные исследования композита,

полученного на основе модифицированного каолина в качестве носителя для антибактериального препарата, показали хорошие результаты против многих грамположительных и грамотрицательных бактерий, но эти исследования будут представлены в следующем сообщении.

4. Заключение

Кислотная модификация природного каолина фосфорной кислотой позволила увеличить удельную поверхность с 13,453 до 33,166 м²/г. После второй ступени модификации олигосиликатами удельная поверхность увеличивается в 45 раз, а удельный размер пор в 44 раз по отношению к природному каолину. Совокупность физико-химических методов исследования полученных после активации образцов: ИК спектры, сравнительный анализ снимков СЭМ, элементный анализ однозначно позволили подтвердить получение нового высокопористого глинистого материала.

Полученный композитный материал может быть использован: как платформа для получения нанокатализаторов в химической технологии, как высокопористый сорбент для концентрирования, извлечения и обезвреживания ионов токсичных и радиоактивных металлов из промышленных сточных вод, и как носитель для лекарственных веществ в фармацевтической отрасли.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP09561734).

Литература

- [1]. Savic I.M., Stojiljkovic S.T., Savic I.M., Gajic D. Industrial application of clays and clay minerals // *Clays Clay Miner. Geol. Orig. Mech. Prop. Ind. Appl.* – 2014. – №1. – P.379–402.
- [2]. Varga G. The structure of kaolinite and metakaolinite // *Epa. – J. Silic. Based Compos. Mater.* – 2007. – Vol.59, №1. – P.6–9.
- [3]. Awad M.E., Galindo A.L., Setti M., El-Rahmany M.M., Iborra C.V. Kaolinite in pharmaceuticals and biomedicine // *Int. J. Pharm. Elsevier.* – 2017. – Vol.533, №1. – P.34–48.
- [4]. Bergaya F., Beneke K., Berry R.W., Lagaly G., Tankersley K.B. Clay Science: A Young Discipline and a Great Perspective // *Developments in Clay Science.* – 2013. – Vol.5. – P.819–855.
- [5]. Carretero M.I. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review // *Appl. Clay Sci.* – 2002. – Vol.21, №3–4. – P.155–163.
- [6]. Houry H.N. Review of clays and clay minerals in Jordan // *Arab. J. Geosci.* – 2019. – Vol.12, №23. – P.706.
- [7]. Патент 2664083 РФ. Способ получения блочно-ячеистых фильтров-сорбентов // Зайцева Л.А., Ерохин С.Н., Донских В.В., Ферапонтов Ю.А., Путин С.Б. – Оpub. 20.08.2016; Бюл. №23.
- [8]. Carretero M.I., Gomes C.S.F., Tateo F. Chapter 5.5 - Clays, Drugs, and Human Health // *Handbook of Clay Science / ed. Bergaya F., Lagaly G.B.T.-D. in C.S. Elsevier.* – 2013. – Vol.5. – P.711–764.
- [9]. Annenkov V.V., Pal'shin V.A., Verkhozina O.N., Larina L.I., Danilovtseva E.N. Composite nanoparticles: A new way to siliceous materials and a model of biosilica synthesis // *Mater. Chem. Phys. Elsevier B.V.* – 2015. – Vol.165. – P.227–234.
- [10]. Патент 1787 РК, МПК: C04B №33/04, A61K 33/00. Способ получения микронизированного порошка каолиновой глины для применения в фармации, медицине, ветеринарии и косметологии // Сакипова З.Б., Караубаева А. А., Ибрагимова Л.Н., Орынбекова С.О., Мұқаш А.М. – Оpub. 15.11.2016; Бюл. №15.
- [11]. Adekeye D.K., Aremu O.I., Fadunmade E.O., Araromi A.A., Odeniyi I., Adedotun I.S., Ajenikoko M.K. Bioactivities, Biomedical and Pharmaceutical Applications of Raw and Functionalized Clay Minerals: A Review // *Biomed. J. Sci. Tech. Res.* – 2020. – Vol.30, №5. – P.23714–23722.
- [12]. Hajjaji M., Arfaoui H. Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco // *Appl. Clay Sci.* – 2009. – Vol.46, №4. – P.418–421.
- [13]. Tyagi B., Chudasama C., Jasra R.V. Determination of Structural Modification in Acid Activated Montmorillonite Clay by FT-IR Spectroscopy // *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2006. – Vol.64, №1. – P.273–278.
- [14]. Ibrahim S.S., Selim A.Q. Heat treatment of natural diatomite // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* – 2012. – Vol.48, №2. – P.413–424.
- [15]. Zhao H., Zhou C.H., Wu L.M., Lou J.Y., Li N., Yang H.M., Tong D.S., Yu W.H. Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over sulfuric acid-activated montmorillonite catalysts // *Appl. Clay Sci.* – 2013. – Vol.74. – P.154–162.
- [16]. Bhattacharyya K., Gupta S. Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation // *Journal Colloid Interface Science* – 2007. – Vol.310, №2. – P.411–424.
- [17]. Tantawy M.A., Alomari A.A. Extraction of Alumina from Nawan Kaolin by Acid Leaching // *Orient. J. Chem.* – 2019. – Vol.35, №3. – P.1013–1021.
- [18]. Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Volcho K.P., Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Gil A., Mikhailchenko O.S., Vicente M.A. Effect of acid modification of kaolin and metakaolin on Brønsted acidity and catalytic properties in the synthesis of octahydro-2H-chromen-4-ol from vanillin and isopulegol *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Effect of acid modification of kaolin // Journal Mol. Catal. A, Chem. Elsevier B.V.* – 2016. – Vol.414. – P.160–166.
- [19]. Xia Y., Li F., Jiang Y., Xia M., Xue B., Li Y. Interface actions between TiO₂ and porous diatomite on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ – diatomite // *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.* – 2014. – Vol.303. – P.290–296.
- [20]. Wang S., Lee Y.N., Nam H., Nam H., Kim H.K. Chemical activation of porous diatomite ceramic filter for the adsorption of TMA, H₂S, CH₃COOH and NH₃: Isotherm and kinetic studies // *J. Environ. Chem. Eng. Elsevier B.V.* – 2019. – Vol.7, №6. – P.103481.
- [21]. Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А. Коллоидные частицы диоксида кремния для формирования опалоподобных структур // *Физика твердого тела.* – 2011. – Vol.53, №6. – P.1072.
- [22]. Патент 5837 РК. Способ получения высокопористого носителя на основе каолина // Оспанова А.К., Кубашева Ж.Б., Савденбекова Б.Е., Балтабаева Б.К. – Оpub. 2021.
- [23]. Srasra E., Bergaya F., Fripiat J.J. Infrared Spectroscopy Study of Tetrahedral and Octahedral Substitutions in an Interstratified Illite-Smectite Clay // *Clays Clay Miner.* – 1994. – Vol.42, №3. – P.237–241.
- [24]. Madejová J., Janek M., Komadel P., Herbert H.-J., Moog H.C. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems // *Appl. Clay Sci. Elsevier.* –

2002. – Vol.20, №6. – P.255–271.

- [25]. Keller W.D., Pickett E.E. Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures // Earth-Science Rev. Elsevier. – 1977. – Vol.13, №2. – P.197–199.

References

- [1]. Savic IM, Stojiljkovic ST, Savic IM, Gajic D (2014) Clays Clay Miner. Geol. Orig. Mech. Prop. Ind. Appl. 1:379–402.
- [2]. Varga G (2007) Epa. – J. Silic. Based Compos. Mater. 59(1):6–9. DOI:10.14382/epitoanyag-jsbcm.2007.2
- [3]. Awad ME, Galindo A, Setti M, El-Rahmany MM, Iborra CV (2017) Int. J. Pharm. Elsevier. 533(1):34–48. DOI:10.1016/j.ijpharm.2017.09.056
- [4]. Bergaya F, Beneke K, Berry RW, Lagaly G, Tankersley KB (2013) Developments in Clay Science 5:819–855. DOI:10.1016/B978-0-08-098258-8.00028-6
- [5]. Carretero MI (2002) Appl. Clay Sci. 21(3–4):155–163. DOI:10.1016/S0169-1317(01)00085-0
- [6]. Khoury HN (2019) Arab. J. Geosci. 12(23):706. DOI: 10.1007/s12517-019-4882-2
- [7]. Zaitseva LA, Erokhin SN, Donskikh VV, Ferapontov YuA, Putin SB (2016) A method of obtaining block-cellular filters-sorbents [Sposob polucheniya blochno-yacheistyh fil'trov-sorbentov] Patent of the Russian Federation No. 2664083.
- [8]. Carretero MI, Gomes CSF, Tateo F (2013) Handbook of Clay Science 5:711–764. DOI:10.1016/B978-0-08-098259-5.00025-1
- [9]. Annenkov VV, Pal'shin VA, Verkhozina ON, Larina LI, Danilovtseva EN (2015) Mater. Chem. Phys. Elsevier B.V. 165:227–234. DOI:10.1016/j.matchemphys.2015.09.022
- [10]. Sakipova ZB, Karaubaeva AA, Ibragimova LN, Orynbekova SO, Mukash AM (2016) A method of obtaining micronized powder of kaolinite clay for use in pharmacy, medicine, veterinary medicine and cosmetology [Sposob polucheniya mikronizirovannogo poroshka kaolinitovoj gliny dlya primeneniya v farmacii, medicine, veterinarii i kosmetologii] No.1787.
- [11]. Adekeye DK, Aremu OI, Fadunmade EO, Araromi AA, Odeniyi I, Adedotun IS, Ajenikoko MK (2020) Biomed. J. Sci. Tech. Res. 30(5):23714–23722.
- [12]. Hajjaji M, Arfaoui H (2009) Appl. Clay Sci. 46:418–421. DOI: 10.1016/j.clay.2009.09.010
- [13]. Tyagi B, Chudasama C, Jasra RV Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 64(1):273–278. DOI:10.1016/j.saa.2005.07.018
- [14]. Ibrahim SS, Selim AQ (2012) Physicochem. Probl. Miner. Process. 48(2):413–424.
- [15]. Zhao H, Zhou CH, Wu LM, Lou JY, Li N, Yang HM, Tong DS, Yu WH (2013) Appl. Clay Sci. 74:154–162. DOI:10.1016/j.clay.2012.09.011
- [16]. Bhattacharyya K, Gupta S (2007) J. Colloid Interface Sci. 310(2):411–424. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.01.080
- [17]. Tantawy MA, Alomari AA (2019) Orient. J. Chem. 35(3):1013–1021. DOI:10.13005/ojoc/350313
- [18]. Timofeeva MN, Panchenko VN, Volcho KP, Zakusin SV, Krupskaya VV, Gil A, Mikhilchenko OS, Vicente MA (2016) Journal Mol. Catal. A, Chem. Elsevier B.V. 414:160–166. DOI:10.1016/j.molcata.2016.01.010
- [19]. Xia Y, Li F, Jiang Y, Xia M, Xue B, Li Y (2014) Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V. 303:290–296. DOI:10.1016/j.apsusc.2014.02.169
- [20]. Wang S, Lee YN, Nam H, Nam H, Kim HK (2019) J. Environ. Chem. Eng. Elsevier B.V. 7(6):103481. DOI:10.1016/j.jece.2019.103481
- [21]. Masalov VM, Sukhinina NS, Emelchenko GA (2011) Physics of Solids [Fizika Tverdogo Tela] 53(6):1072.
- [22]. Ospanova AK, Kubasheva ZhB, Savdenbekova BE, Baltabaeva BK (2021) A method of obtaining a highly porous carrier based on kaolin [Sposob polucheniya vysokoporistogo nositelya na osnove kaolina] Patent of the Kazakhstan No.5837.
- [23]. Srasra E, Bergaya F, Fripiat JJ (1994) Clays Clay Miner. 42(3):237–241. DOI:10.1346/CCMN.1994.0420301
- [24]. Madejová J, Janek M, Komadel P, Herbert H-J, Moog HC (2002) Appl. Clay Sci. Elsevier. 20(6):255–271. DOI:10.1016/S0169-1317(01)00067-9
- [25]. Keller WD, Pickett (1977) Earth-Science Rev. Elsevier. 13(2):197–199.

Preparation of highly porous kaolin by thermal and acidic activation

A.K. Ospanova*, Zh.B. Bekissanova, B. Baltabayeva, D.T. Rakhmatullayeva

Al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

Abstract

Kazakhstan kaolin is characterized by high chemical, thermal and mechanical stability, and is an environmentally safe and cheap domestic clay mineral. However, the specific surface area of natural kaolin does not exceed 17–20 m²/g and it is, therefore, advantageous to modify it to improve surface and adsorption characteristics. A method of producing a highly porous carrier based on

Kazakhstan kaolin has been developed. Kaolin is previously acid activated with 10% phosphoric acid at 90-100 °C and further thermal modification at 500 °C to increase specific surface area. To obtain highly porous kaolin, the Stauber method was used, which is based on the hydrolysis of silicon alkoxides in an aqueous-alcoholic medium. Kaolin samples, after acid modification, were treated with oligosilicate at a weight ratio of modified kaolin: organic polymer: tetraethoxysilane of 1:1:3 until a uniform mass was obtained, followed by thermoactivation at 550 °C. Polyethylene glycol in 4000 g/mol was used as the organic polymer for the tetraethoxysilane hydrolysis reaction. The specific surface area of the modified kaolin is increased from substantially 13,453 to 616,831 m²/g. The obtained composite material can be used as a platform for producing nanocatalysts in chemical technology, as a highly porous sorbent for concentrating, extracting and neutralizing toxic and radioactive metal ions from industrial wastewater, and as a carrier for medicinal substances in the pharmaceutical industry.

Keywords: kaolin, acid and thermal activation, tetraethoxylane, specific surface area

Термиялық және қышқылдық активтендіру арқылы жоғары кеуекті каолин алу

А.К. Оспанова*, Ж.Б. Бекисанова, Б. Балтабаева, Д.Т. Рахматуллаева

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

Қазақстандық каолин жоғары химиялық, термиялық және механикалық тұрақтылықпен сипатталады және экологиялық қауіпсіз және арзан отандық саз минералы болып табылады. Алайда, табиғи каолин-

нің нақты беті 17-20 м²/г аспайды, сондықтан оны беткі және адсорбциялық сипаттамаларын жақсарту үшін өзгерту ұсынылады. Қазақстандық каолин негізінде жоғары кеуекті тасығышты алу тәсілі әзірленді. Каолин нақты бетін ұлғайту мақсатында 90-100 °C кезінде 10% фосфор қышқылымен қышқылды активтендіруге және 500 °C кезінде одан әрі термиялық түрлендіруге ұшырайды. Жоғары кеуекті каолин алу үшін сулы-спиртті ортада кремний алкоксидтерінің гидролизіне негізделген Штобер әдісі қолданылды. Каолин үлгілері қышқылдық модификациядан кейін олигосиликатпен өңделген, салмағы бөліктерінің қатынасы өзгертілген каолин:органикалық полимер:тетраэтоксилан, біртекті масса алынғанға дейін 1:1:3, содан кейін 550 °C температурада термиялық активтендіріледі. Тетраэтоксиланның гидролизі үшін органикалық полимер ретінде 4000 г/моль полиэтиленгликоль қолданылды. Модификацияланған каолиннің нақты беті іс жүзінде 13,453-тен 616,831 м²/г-ға дейін артады. алынған композициялық материалды қолдануға болады: Химиялық технологиядағы нанокатализаторларды алуға арналған платформа ретінде, өнеркәсіптік ағынды сулардан улы және радиоактивті металл иондарын шоғырландыру, алу және залалсыздандыру үшін жоғары кеуекті сорбент ретінде және фармацевтика саласындағы дәрілік заттардың тасымалдаушысы ретінде.

Түйінді сөздер: каолин, қышқылды және термиялық активтендіру, тетраэтоксилан, беттік ауданы