

На правах рукописи



БРЫЗГАЛОВА ЛАРИСА ВАСИЛЬЕВНА

**ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТОВ
И КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И
ТЕСТИРОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

Специальность: 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск 2009

Работа выполнена в лаборатории инженерной экологии Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук, с.н.с.

Сэсегма Цыреторовна Ханхасаева

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Антонида Даниловна Шильцина

доктор технических наук, профессор

Тамара Андреевна Хабас

Ведущая организация –

Томский филиал ФГУП «Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья»

Защита диссертации состоится 24 ноября 2009г. в 14.00 час. на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу:
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп.2, ауд. 117, тел. (3822)563-169

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан «___» октября 2009 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета, к.т.н.



Петровская Т.С.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Эффективные и недорогостоящие сорбенты и катализаторы всегда востребованы в промышленности и хозяйственной деятельности. Этим требованиям в большой мере отвечают материалы на основе глинистых минералов, которые характеризуются относительной дешевизной и обладают высокой удельной поверхностью. Возрастание интереса к модифицированным глинам обусловлено также необходимостью замены традиционных сорбентов и катализаторов экологически безвредными. Модифицирование монтмориллонитовых глин различными комплексами переходных металлов приводит к образованию регулярных пористых структур, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Производство сорбентов и катализаторов на основе глинистого сырья сдерживается тем, что на сегодняшний день недостаточно исследовано влияние модифицирования на структурные, термические, адсорбционные и каталитические свойства таких материалов. В связи с этим актуальной задачей является разработка технологий получения модифицированных глин и исследование их адсорбционных и каталитических свойств.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом научно-исследовательских работ Байкальского института природопользования СО РАН по госбюджетной теме «Разработка физико-химических основ экологобезопасных технологий глубокой переработки труднообогащаемого и техногенного сырья», № ГР: 0120.0 406607, а также в рамках гранта РФФИ №01-05-97254 «Слоистые силикаты Забайкалья – перспективные материалы для получения новых высокоэффективных сорбентов и катализаторов для защиты окружающей среды озера Байкал», гранта ФЦП «Интеграция» №34390 «Исследование особенностей структуры и физико-химических свойств глинистых минералов Забайкалья», хоздоговорных работ с ОАО «Сезар» (Санкт-Петербург) «Исследование и получение сорбентов на основе бентонитовых глин» и с Омским институтом проблем переработки углеводородов СО РАН по теме «Исследование физико-химических свойств бентонитовых глин Забайкалья и получение на их основе экологически безопасных сорбентов», работ по Федеральной программе социально-экономического развития республики Бурятия «Разработка и внедрение новых сорбентов на основе монтмориллонита для очистки сточных вод».

Цель работы. Получение гранулированных сорбентов и катализаторов на основе глинистых минералов месторождений Забайкалья и модифицирование их комплексами переходных металлов.

Для выполнения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение физико-химических свойств природных глинистых минералов Мухор-Талинского, Загустайского и Тарянского месторождений Забайкалья.
2. Получение модифицированных алюмосиликатных материалов на основе глины Мухор-Талинского месторождения и полигидроксикомплексов (ПГК) алюминия, железа и смешанных ПГК алюминия и железа различными способами.
3. Исследование текстурных свойств Al, Fe, Fe-Al- модифицированных материалов и их зависимости от методов и условий синтеза.

4. Исследование адсорбционных свойств природной и модифицированных глин по отношению к органическим красителям различной природы и поверхностно-активным веществам (ПАВ) в водных растворах.

5. Исследование каталитических свойств модифицированных глин в реакции разложения пероксида водорода, а также в реакциях окисления фенола, азокрасителя «кислотный хром темно-синий» (КХТС) и тиоцианатов пероксидом водорода в водных растворах. Изучение зависимости каталитической активности и устойчивости полученных материалов от метода их получения.

Научная новизна защищаемых в диссертации положений заключается в следующем:

- установлено, что увеличение анионообменной емкости монтмориллонита возможно при модифицировании природных обогащенных глин растворами солей алюминия и железа и их полигидрохсокомплексами (ПГК).
- установлено, что при температуре термообработки (400 - 500°C) модифицированных глин происходит увеличение анионообменной емкости, которая объясняется возрастанием количества анионообменных центров Al-OH и Fe-OH. Такая обработка глин дает возможность получить материал с двойной функцией: сорбента и катализатора.
- показано, что только в случае применения полигидрохсокомплексов образуются структуры, устойчивые в водной среде и пригодные для многократного использования в процессах адсорбционной и каталитической очистки, вероятно вследствие образования в межпакетном пространстве монтмориллонита упрочняющих сшивок - металлоксидных пилларов (столбиков), о чем свидетельствуют полученные данные по увеличению межплоскостного расстояния d_{001} и увеличение анионнообменной способности.
- показано, что Fe-, и Fe-Al-модифицированные глины являются эффективными катализаторами окисления фенола, азокрасителя КХТС, активными центрами в которых являются ионы железа. Выявлено, что каталитическая активность модифицированных глин зависит от содержания железа, соотношения Fe/Al и удельной поверхности получаемых материалов. При оптимальном соотношении Fe/Al (1/1) время полного разложения фенола сокращается в 1,4 раза.

Практическая значимость работы.

- разработанные и опробованные модифицированные материалы являются эффективными сорбентами органических красителей и ПАВ в водных растворах, что позволяет рекомендовать их для использования в процессах адсорбционной очистки сточных вод текстильных предприятий от органических соединений анионного типа.
- Fe-, Fe-Al-модифицированные глины обладают высокой каталитической активностью в реакциях окисления фенола, азокрасителя КХТС и тиоцианатов в водных растворах и могут быть использованы в процессах каталитической очистки сточных вод от вышеуказанных токсичных соединений.
- по результатам исследования разработаны технологические схемы получения сорбентов и катализаторов на основе Al-, Fe-, Fe-Al-модифицированных глин.

-предложена двухступенчатая технологическая схема очистки сточных вод от органических красителей с использованием модифицированных глин. Полученные модифицированные глины опробованы в процессе очистки сточных вод от красителей мехового крашения и синтетических ПАВ в условиях действующего учебного научно-производственного комбината мехового крашения «Эком» Восточно-Сибирского Государственного технологического университета.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на международных и региональных конференциях: на международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов – 2004” (Москва, 2004); международном научном симпозиуме студентов, аспирантов и молодых ученых им. акад. М.А. Усова “Проблемы геологии и освоения недр” (Томск, 2003, 2004).; II международной конференции “Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр” (Москва, 2003); международной научно-практической конференции “Энергосберегающие и природоохранные технологии на Байкале” (Улан-Удэ, 2001, 2003.); региональной научно-практической конференции “Наука и преподавание дисциплин естественного цикла в образовательных учреждениях” (Улан-Удэ, 2002); Всероссийской научно–практической конференции “Экологическая безопасность, сохранение окружающей среды и устойчивое развитие регионов Сибири и Забайкалья” (Улан-Удэ, 2002); Всероссийской научно – практической конференции с международным участием “Научные чтения, посвященные 70-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР М. В. Мохосоева” (Улан-Удэ, 2002); 2–ой школы-семинара молодых ученых России “Проблемы устойчивого развития региона” (Улан-Удэ, 2001).

Публикации. Основные положения диссертационной работы опубликованы в 6 статьях и 11 тезисах докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, приложения, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 131 библиографическую ссылку. Общий объем диссертации составляет 137 страниц. Работа содержит 45 рисунков и 34 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований влияния модифицирования на структурные, термические, адсорбционные и каталитические свойства модифицированных глин и разработка технологий их получения.

В первой главе приведен анализ литературы, посвященной исследованию структуры и физико-химических свойств природной и модифицированных глин. Обобщены и проанализированы имеющиеся в литературе данные о применении природных и модифицированных глин в адсорбционных и каталитических процессах очистки сточных вод от органических красителей различной природы и фенолов. Рассмотрено применение модифицированных глин в катализе. Поставлена цель работы, определены основные задачи исследований, показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

Во второй главе привлечен широкий спектр физико-химических методов анализа. Классические химические методы анализа применялись для установления валового химического состава природных глин различных месторождений Забайкалья: Мухор-Талинского, Загустайского и Тарятского. Фазовый состав исходных материалов и полученных модифицированных глин исследовали с помощью рентгенографического (на дифрактометре ДРОН-3М), рентгенофлуоресцентный анализ (на приборе Quant'X), дифференциально-термического анализа (на дериватографе фирмы «МОМ»), спектров поглощения инфракрасных лучей (на спектрометре ИКС-21). Текстуальные характеристики образцов - на установке ASAP-2400 Micromeritics. Дано описание методик проведения адсорбционных и каталитических экспериментов.

Третья глава посвящена комплексному исследованию природных глинистых минералов различных месторождений Забайкалья. Изучение гранулометрического состава исследуемых глин показало, что по содержанию тонких фракций исследуемые глины Загустайского и Тарятского месторождений относятся к группе грубодисперсного глинистого сырья и представляют собой пылеватые глины с содержанием глинистых частиц более 30%. И только глина Мухор-Талинского месторождения относится к группе тонкодисперсного глинистого сырья и представляет собой пластичную глину. Химический анализ исследуемых глин проводился согласно ГОСТ 2642-81. Из таблицы 1 видно, что содержание оксидов в глинах варьируется незначительно. Загустайская и Тарятская глины содержат значительное количество красящих оксидов. По содержанию Al_2O_3 Мухор-Талинская и Тарятская глины относятся к кислым глинам. Загустайская глина относится к полукислым глинам. Тарятская и Загустайская глины содержат значительное количество красящих оксидов. Следует отметить, что повышенное содержание, в вышеупомянутых пробах, щелочных оксидов свидетельствует о наличии в глинистой породе гидрослюда, полевого шпата и т.д.

Таблица 1

Химический состав глинистых пород

Месторо- ждение	Содержание оксидов, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	$\Delta m_{\text{прк}}$	Сумма
Мухор-Талинское	67,90	12,51	2,02	2,15	1,53	0,20	0,48	следы	13,20	99,99
Загустайское	57,75	20,10	2,87	2,08	1,56	3,27	3,80	0,11	8,44	99,98
Тарятское	64,07	13,29	3,18	2,61	3,01	3,08	3,92	0,10	6,70	99,96

Исследования минералогического состава глинистой составляющей свидетельствуют о том, что все образцы являются представителями глинистого сырья полиминерального состава. Это подтверждается появлением

соответствующих рефлексов на рентгенограммах: монтмориллонита ($d = 14,73-14,56$; $6,43-6,48$; $2,54-2,60$ Å), иллита ($d = 4,47$; $3,38$; $3,31-3,24$; $2,98$ Å), каолинита ($d = 7,15-7,20$; $3,58-3,57$; $2,56$ Å). В грубодисперсной части (песчаных и пылеватых фракций) прослеживается наличие кварцевого материала ($d = 2,46$; $3,36-3,34$; $2,29$; $2,24-2,25$ Å), полевого шпата в форме ортоклаза ($d = 3,80$; $3,20-3,18$; $2,92$; $2,53$ Å), в тарятской глине - слюды в виде мусковита ($d = 5,03$; $3,50$; $3,20$; $2,34-2,35$ Å). Количество минералов в исследуемых пробах определяли по интенсивности рентгеновских рефлексов на рентгенограммах, результаты представлены в таблице 2.

Анализ соотношения интенсивностей глинистой и грубодисперсной составляющей показывает, что наибольшее количество глинистых минералов имеет Мухор-Талинская глина. Доля монтмориллонита уменьшается в ряду проб: Мухор-Талинская–Загустайская–Тарятская.

Таблица 2

Интенсивность рентгеновских рефлексов глинистых пород

Глины	Абсолютная интенсивность рефлекса, мм					
	Глинистые минералы			Примесные минералы		
	монтмориллонит $d-14,73-14,56$ Å	каолинит $d-7,20-7,15$ Å	гидро-слюда $d-2,98$ Å	кварц $d-3,34$ Å	ортоклаз $d-3,20-3,18$ Å	мусковит $d-2,35-2,34$ Å
Мухор-Талинская	191	90	37	93	22	-
Загустайская	158	60	40	217	21	-
Тарятская	152	62	33	310	41	26

Удельная поверхность природных глин соответствовала уменьшению содержания ММ в них (110°C), $\text{м}^2/\text{г}$: $119 > 94 > 65$. На основании полученных данных о минералогическом составе и удельной поверхности природных глин, глина Мухор-Талинского месторождения была выбрана для изучения текстурных свойств и получения модифицированных материалов. Описаны методы получения алюмосиликатных материалов и изучены их текстурные свойства. Традиционные промышленные методы получения модифицированных глин являются многостадийными и дорогостоящими. Модифицирующие растворы вводятся в натриевую форму природной глины, получение которой включает в себя ионный обмен и стадию отмывания от анионов соли, что приводит к большим затратам реактивов, воды и времени. В отличие от существующих методик нами предложены способы получения сорбентов и катализаторов на основе природной глины. По предложенным методам природная глина подается в смеситель, где заливается водой и оставляется для набухания в течение 24 часов при комнатной температуре. После чего суспензия глины обрабатывается ультразвуком (УЗ). Ультразвуковая обработка очищает и активирует поверхность реагентов. В зависимости от метода получения алюмосиликатного материала готовится: 1) раствор ПГК, путем приливания к основным солям соответствующих металлов

расчетного количества раствора NaOH (шифры образцов: Al-глины-1, Fe-глины-к) и Na₂CO₃ (Fe-Al-глина-к) до соответствующего значения pH при определенной температуре. Полученный раствор ПГК подвергается старению. Далее в смеситель, содержащий суспензию глины, при постоянном перемешивании и определенной температуре вводится раствор ПГК. 2) раствор хлорида железа, который подвергается старению при определенной температуре (Fe-глина-о, Fe-Al-глина-о). Затем после 24-часового выдерживания суспензии глины и модифицирующих растворов при комнатной температуре твердая фаза отделяется от водной центрифугированием. Полученные образцы модифицированных глин подаются в смеситель и там отмываются до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Далее высушенные при комнатной температуре материалы измельчаются и прокаливаются при 400°C или 500°C.

Экспериментально показано, что величина удельной поверхности модифицированных глин зависит от условий получения (влияние ультразвуковой обработки, соотношение твердой и жидкой фаз (Т:Ж), мольное соотношение ОН/Металл) и определены оптимальные условия их синтеза (табл. 3 и 4).

Таблица 3

Влияние ультразвуковой обработки на величину удельной поверхности
Al-глины и Fe-глины-к

Образец	Влияние УЗ	$S_{уд}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1} (400^\circ\text{C})$
Al-глина-1	с УЗ	242
Al-глина-2	без УЗ, через Na-MM	203
Fe-глина-к-1	с УЗ	129
Fe-глина-к-2	без УЗ, через Na-MM	115

Таблица 4

Влияние условий синтеза на величину удельной поверхности
Al-глины-1 и Fe-глины-к

Образец		Т:Ж	ОН/Ме	$S_{уд}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1} (400^\circ\text{C})$
Al-глины-1	I	1:10	2,0	153
	II	1:50	2,0	242
	III	1:100	2,0	184
	IV	1:50	1,5	205
	V	1:50	2,5	220
Fe-глины-к	I	1:10	1,5	129
	II	1:50	1,5	108
	III	1:100	1,5	96

Установлено, что свойства Al-, Fe-, Fe-Al- модифицированных глин зависят от метода и условий синтеза (табл. 5). Образцы Al-глина-1, полученные из природной формы MM, обработанной ультразвуком, имели большую удельную

поверхность, больший диаметр пор (средний) и объем микропор и меньший общий объем пор, по сравнению с образцами, полученными из натриевой формы без УЗ (Al-глина-2). Удельная поверхность микропор в Al-глине-1 составила 135 (400°C) и 96 (500°C) м²/г, в то время как в Al-глине-2 она равна 56 (400°C) и 33 (500°C) м²/г, что составляет 30-70% от общей удельной поверхности модифицированного алюмосиликата. Сохранение высоких значений межплоскостных расстояний 17,9; 18,0 Å (400°C) и 17,2; 17,5 Å (500°C) свидетельствует о том, что модифицирование ПГК алюминия приводит к увеличению термической стабильности глины в результате формирования слоисто-столбчатой структуры, устойчивой к нагреванию, что также подтверждается высокими значениями удельной поверхности.

Таблица 5

Свойства исследуемых образцов

Образец		$S_{уд}$ м ² ·г ⁻¹	$\Sigma V_{пор}$ см ³ ·г ⁻¹	$D_{пор}$, Å	ΣV_{μ} см ³ ·г ⁻¹	d_{001} , Å
Природная глина	110°C	119	0,273	91	0,004	14,7
	400°C	113	0,268	97	-	11,4
	500°C	109	0,249	93	-	11,0
Al-глина-1	110°C	274	0,248	97	0,076	19,1
	400°C	242	0,246	99	0,065	17,9
	500°C	192	0,221	96	0,046	17,2
Al-глина-2	400°C	203	0,316	65	0,031	18,0
	500°C	179	0,308	68	0,023	17,5
Fe-глина-о	110°C	138	0,325	94	0,005	13,9
	500°C	117	0,323	103	0,004	9,6
Fe-глина-к	110°C	127	0,246	77	-	14,2
	500°C	129	0,274	85	-	13,4
Fe-Al-глина-о	110°C	146	0,280	77	-	13,0
	500°C	118	0,258	89	0,004	9,6
Fe-Al-глина-к	110°C	147	0,233	63	0,003	14,7
	400°C	136	0,280	69	0,002	14,5
	500°C	132	0,241	72	-	13,8

$S_{уд}$ – площадь общей удельной поверхности; $V_{пор}$ – общий объем пор; $D_{пор}$ – средний диаметр пор; d_{001} – межплоскостное расстояние; S_{μ} – площадь удельной поверхности микропор; V_{μ} – объем микропор.

Fe-модифицированные глины получены разными способами: 1) методом ионного обмена катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , находящихся в межслоевой промежутке глины, на аквакатионы $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (Fe-глина-о), 2) обменом межслоевых катионов глины на ПГК Fe^{3+} (Fe-глина-к) при воздействии УЗ. Модифицирование образцов приводит к увеличению общей удельной

поверхности по сравнению с природной глиной. Средний диаметр пор незначительно повышается для образцов Fe-глины-о при 110°C и 500°C и уменьшается для - Fe-глины-к при 110°C и 500°C, общий объем пор изменяется незначительно по сравнению с природной глиной. Поры в образцах представлены в основном мезопорами, а объем микропор в них не превышает 0,004-0,005 см³/г.

Fe-Al-модифицированные глины получены: 1) адсорбцией аквакатионов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ на Al-глину-1, прокаленную при 500°C (Fe-Al-глина-о), 2) обменом межслоевых катионов природной глины смешанными полигидроксокатионами $[\text{FeAl}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ (Fe-Al-глина-к). Модифицирование природной глины ПГК железа и алюминия приводит к увеличению удельной поверхности (до 147 м²/г) вследствие образования первичных щелевидных микропор и формирования слоисто-столбчатой структуры.

В четвертой главе представлены результаты исследования адсорбционных свойств природной и модифицированных глин по отношению к красителям различной природы и ПАВ, а также каталитических свойств модифицированных глин. Адсорбционные свойства природной и модифицированных глин изучены в водных растворах по отношению к катионным красителям – МГ и КФ, анионным красителям - КХТС, КХСЧ, КТС и ПАВ (табл. 6).

Таблица 6

Величины предельной адсорбционной емкости сорбентов по красителям различной природы

№	Сорбент	a _{max} , ммоль/100г				
		по МГ	по КФ	по КХТС	по КХСЧ	по КТС
1	Природная глина-400	63,1	72,1	2,3	6,9	1,1
2	Природная глина-500	54,5	39,3	1,9	5,5	0,7
3	Al-глина-1-400	41,3	-	4,1	7,2	5,4
4	Al-глина-1-500	37,4	-	2,2	5,3	4,9
5	Fe-глина-к-400	38,6	22,4	9,4	8,7	3,8
6	Fe-глина-к-500	37,8	27,6	6,1	8,2	3,4
7	Fe-Al-глина-к-400	37,5	-	-	7,3	4,6
8	Fe-Al-глина-к-500	38,2	-	5,2	7,1	3,9

МГ-метиленовый голубой, КФ-кристаллический фиолетовый, КХТС-кислотный хром темно-синий, КХСЧ-кислотный хром синечерный, КТС-кислотный темно-синий

Из данных таблицы 6 видно, что природная глина обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к катионным красителям МГ и КФ. Высокие значения адсорбционной емкости обусловлены тем, что глина имеет большее количество катионообменных центров, чем анионообменных. Катионообменная способность глин обусловлена гетеровалентным изоморфизмом в их структуре: $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ в тетраэдрических и $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ в октаэдрических сетках. Возникающий отрицательный заряд слоев компенсируется обменными катионами Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Величины

адсорбционной емкости природной глины по отношению к анионным красителям значительно ниже, чем у модифицированных глин: Al-глина-1, Fe-глина-к и Fe-Al-глина-к. При модифицировании происходит замещение обменных катионов глины на крупные полигидроксокаатионы железа и алюминия, которые при прокаливании образуют столбчатые структуры из оксидов железа и алюминия, наряду с этим происходит проникновение атомов железа и алюминия во внутренние октаэдры, вследствие чего уменьшается число катионообменных центров и понижается их катионообменная способность. Для модифицированных глин наблюдается значительное увеличение адсорбционной способности глины по отношению к анионным красителям: КХТС, КХСЧ, КТС, что согласуется с увеличением их удельной поверхности и возрастанием количества анионообменных центров Al-OH и Fe-OH, вследствие образования металлооксидных столбиков между силикатными слоями глины. Полученные материалы Al-глина-1, Fe-глина-к, Fe-Al-глина-к были также опробованы в качестве сорбентов анионных ПАВ – додецилсульфата натрия и сульфонола. Результаты адсорбционных исследований приведены в таблице 7.

Таблица 7

Величины предельной адсорбционной емкости сорбентов по додецилсульфату натрия ($C_{\text{равн}}=2,0$ ммоль/дм³) и сульфонолу ($C_{\text{равн}}=0,1$ ммоль/дм³)

№	Сорбент	a_{max} , ммоль/100г		
		додецилсульфат натрия	сульфонол	
		500°C	в/с	400°C
1	Черниговская глина*	-	0,5	0,5
2	ацетилен технический углерод*	20,0	-	-
3	уголь АГ-3*	59,0	-	-
4	Природная глина	3,2	1,8	1,2
5	Al-глина-1	3,7	2,2	2,4
6	Fe-глина-к	49,1	3,5	4,7

* - величина предельной адсорбционной емкости по литературным данным

Fe- и Al-глины значительно превосходят по адсорбционной емкости природную глину. Величины адсорбционной емкости по ПАВ коррелируют с величинами общей удельной поверхности сорбентов и количеством основных групп. Для адсорбции сульфонола на образцах сорбентов, высушенных при комнатной температуре и при 400°C, наблюдается следующая зависимость адсорбционной емкости от вида сорбента:

Fe-глина-к > Al-глина-1 ≥ природная глина-в/с;

Fe-глина-к > Al-глина-1 ≥ природная глина-400.

Модифицирование глины ПКГ железа и алюминия приводит к значительному увеличению их анионообменной способности по сравнению с природной глиной.

Каталитические свойства Fe-модифицированных глин изучались в реакции разложения пероксида водорода, а также в реакциях окисления фенола, азокрасителя КХТС и тиоцианатов, являющихся токсичными компонентами сточных вод, пероксидом водорода в водных растворах. Реакция разложения ПВ лежит в основе реакций окисления многих органических соединений, а также используется в процессах обеззараживания воды. Нами изучена кинетика реакции разложения ПВ по скорости выделения кислорода в присутствии катализаторов, прокаленных при 500°C: Fe-глины-о, Fe-глины-к, Fe-Al-глины-о, Fe-Al-глины-к. Константы скорости первого порядка реакции разложения ПВ при различных значениях pH приведены в таблице 8.

Таблица 8

Константы скорости первого порядка реакции разложения ПВ при различных значениях pH ($m=0,2$ г.; $V_{p-pa}=20$ мл.; $[ПВ]=0,5$ М; $t=40^\circ\text{C}$)

Катализатор	$k_{эф} \cdot 10^{-2},$ мин^{-1}			$K_{уд} \cdot 10^2,$ $\text{мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$			$K \cdot 10^4,$ $\text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мг}^{-1}$		
	2,0	3,0	4,0	2,0	3,0	4,0	2,0	3,0	4,0
Fe-глина-о-500	1,6	1,0	1,2	0,066	0,042	0,048	0,054	0,034	0,039
Fe-глина-к-500	3,1	4,0	2,6	0,120	0,155	0,104	0,261	0,333	0,225
Fe-Al-глина-о-500	4,2	1,9	1,9	0,181	0,083	0,083	0,236	0,108	0,108
Fe-Al-глина-к-500	4,6	3,2	2,6	0,176	0,123	0,097	0,523	0,364	0,288

$k_{эф}$ – константа скорости первого порядка определена как частная от деления скорости выделения O_2 на концентрацию ПВ, $K_{уд}$ – $k_{эф}$ / поверхность катализатора, K – $K_{уд}$ / содержание активного компонента в катализаторе.

Полученные результаты показывают, что все исследованные материалы являются каталитически активными в реакции разложения ПВ, но наибольшей активностью обладает Fe-глина-к-500 и Fe-Al-глина-к-500, благодаря более высокой дисперсности частиц железа. Данные катализаторы показали высокую каталитическую активность и в реакции окисления фенола (рис. 1) и азокрасителя КХТС (рис. 2 и 3), позволяя достичь полного окисления фенола даже при pH близком к нейтральной среде и 100% обесцвечивания красителя.

Нами изучена возможность окисления тиоцианатов под действием ПВ, хотя ПВ применяется значительно реже для обезвреживания сточных вод, содержащих цианиды и тиоцианаты. При однократном введении ПВ в начальный момент реакции степень конверсии тиоцианатов составляла 35,5-59,4% в зависимости от типа катализатора. 100% эффективность окисления тиоцианатов была достигнута при дробном введении ПВ в реакционную массу, о чем свидетельствуют результаты представленные на рисунке 4.

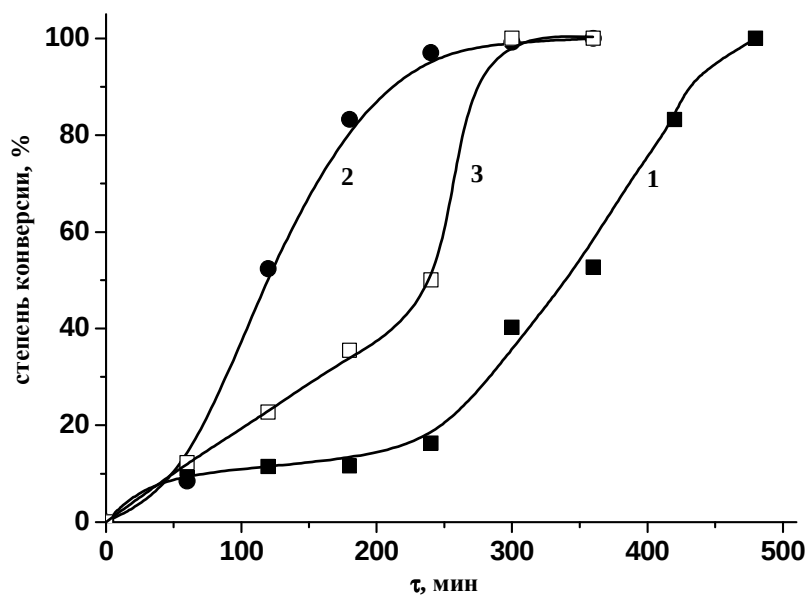


Рис.1. Степень конверсии фенола в присутствии: 1-Fe-Al-глины-к-500 при pH=6,0; 2- Fe-Al-глины-к-500 при pH=3,7; 3-Fe-глины-к-500 при pH=6,0 ([фенол]/[ПВ] =1/14, [катализатор] = 1 г/л, t=50°C)

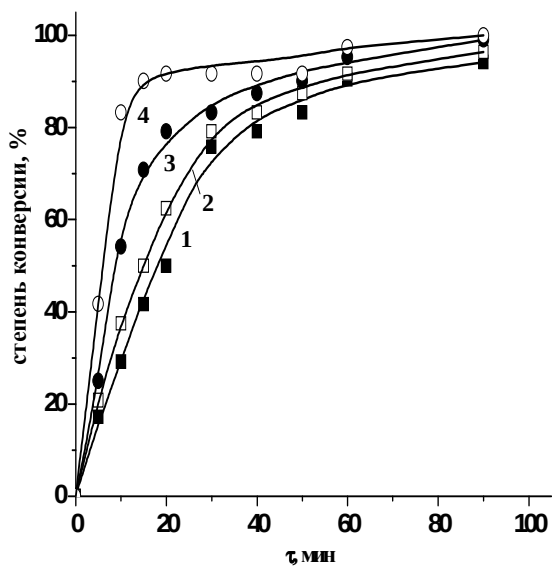


Рис.2. Степень конверсии КХТС при различной загрузке катализатора Fe-глины-к-500, г/л: 1-0,5; 2-1,0; 3-2,0; 4-4,0; ([ПВ]=0,05M; pH=2,0; t=40°C; [КХТС]=2,0*10⁻⁴ моль/л)

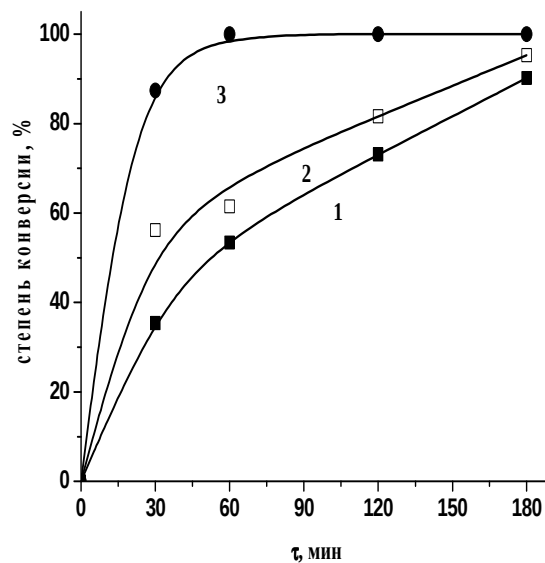


Рис.3. Степень конверсии КХТС при различной загрузке катализатора Fe-Al-глины-к-500, г/л: 1-1,0; 2-2,5; 3-5,0; ([ПВ]=0,05M; pH=2,0; t=40°C [КХТС]=2,0*10⁻⁴ моль/л)

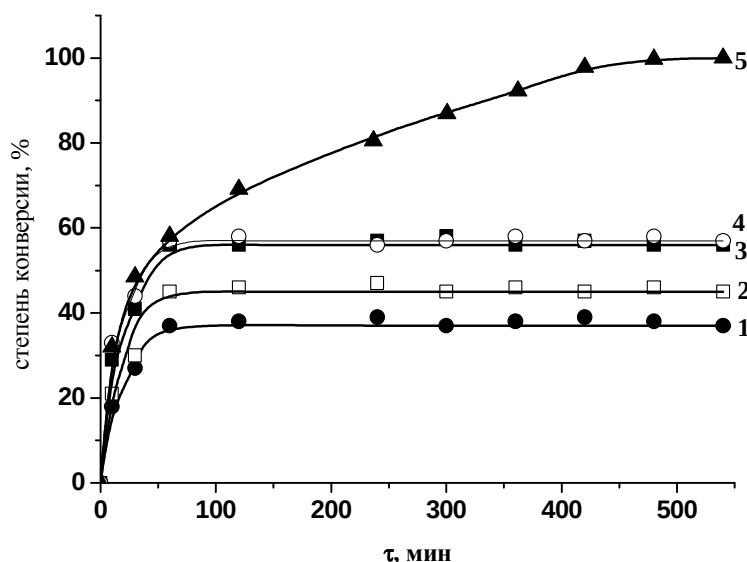


Рис.4 . Степень конверсии тиоцианатов при pH 3,0: 1-Fe-Al-глины-о-500, 2-Fe-глины-к-500, 3-Fe-глины-о-500, 4-Fe-Al-глины-к-500, 5-Fe-Al-глины-к-500 (при дробном введении ПВ)

Таким образом, результаты каталитических экспериментов показывают, что Fe- и Fe-Al-модифицированные глины являются эффективными катализаторами окисления фенола, азокрасителей и тиоцианатов. Это позволяет считать их перспективными для использования в процессах очистки сточных вод от данных токсичных соединений.

В пятой главе на основе полученных результатов адсорбционных и каталитических свойств представлены разработанные технологии получения сорбентов и катализаторов: Fe-глины-к и Fe-Al-глины-к (рис.5), а также предложена технологическая схема двухступенчатой очистки сточных вод от красителей с применением модифицированных глин.

Предварительно отмученная природная глина из блока подготовки глины 1 подается в смеситель 2, где заливается водой в соотношении для Fe-глины-к Т:Ж=1:10, Fe-Al-глины-к Т:Ж= 1:50 и оставляется для набухания в течение 24 часов при комнатной температуре. После чего суспензия глины обрабатывается ультразвуком частотой 22кГц в течение 3 мин. Раствор хлорида железа (III) готовится в мешалке 5, такой же концентрации путем приливания вводится расчетное количество раствора гидроксида натрия (для Fe-глины-к) и хлорида алюминия (для Fe-Al-глины-к) из расходного бака 4. Для Fe-Al-глины-к смесь растворов переносится в мешалку 6, куда из расходного бака 7 вводится раствор карбоната натрия. В результате этого полученные модифицирующие растворы подвергаются старению в течение 24 часов при комнатной температуре. Затем модификатор для Fe-Al-глины-к поступает в термостат и подвергается старению в течение 4 часов при температуре 120°C. Далее в смеситель 2 (в обеих технологиях), содержащий суспензию глины, при постоянном перемешивании вводятся подготовленные модифицирующие растворы (10 л. на 1 кг. глины). Затем после 24-часового выдерживания суспензии глины и модифицирующих растворов при комнатной температуре твердая фаза отделяется от водной центрифугированием.

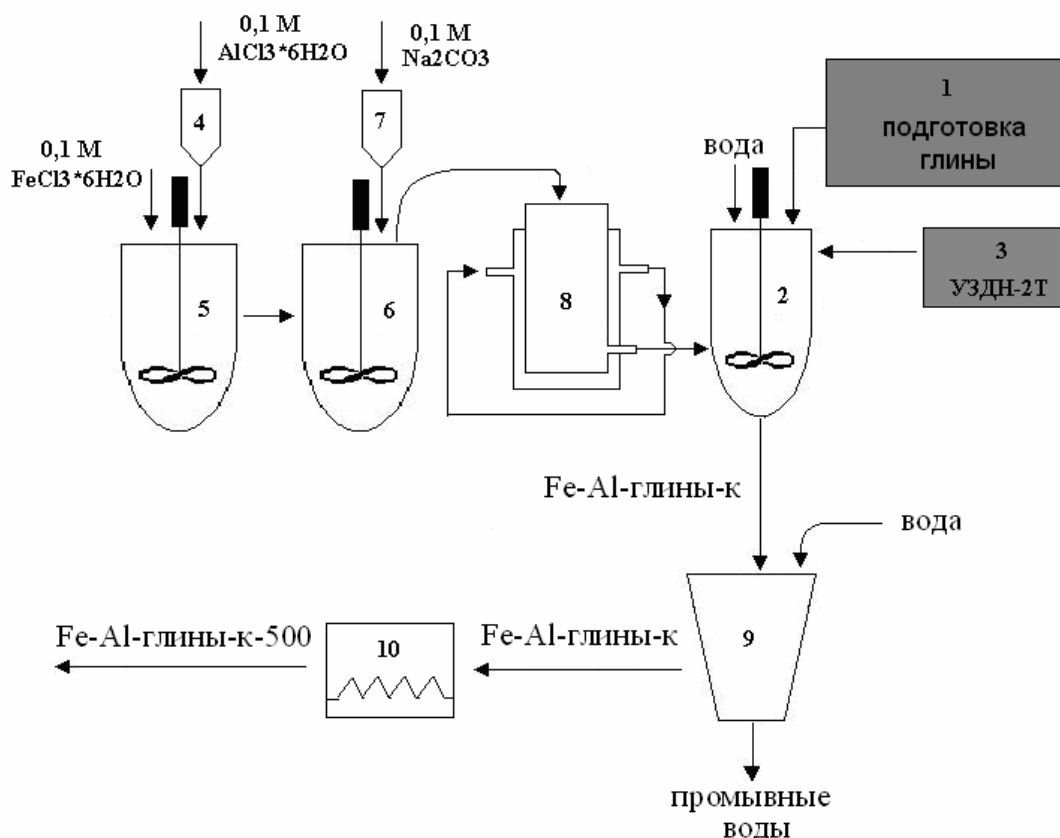


Рис. 5. Технологическая схема получения Fe-Al-глины-к:
 1 – блок подготовки глины, 2 – смеситель, 3 – УЗДН-2Т, 4 – расходный бак, 5, 6 – мешалка, 7 – расходный бак, 8 – термостат,
 9 – емкость для промывки от хлорид-ионов, 10 – печь.

Полученные образцы модифицированных глин подаются в смеситель и там отмываются до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Далее высушенные при комнатной температуре материалы измельчаются и прокаливаются при 400°C или 500°C.

Экспериментальные данные легли в основу разработки двухступенчатой технологической схемы адсорбционно-каталитической очистки сточных вод от органических красителей. Высокая эффективность использования данной технологии подтверждена результатами пилотных испытаний по очистке сточных вод мехового крашения действующего учебно-научного производственного комбината «Эком» Восточно-Сибирского Государственного технологического университета (рис.6).

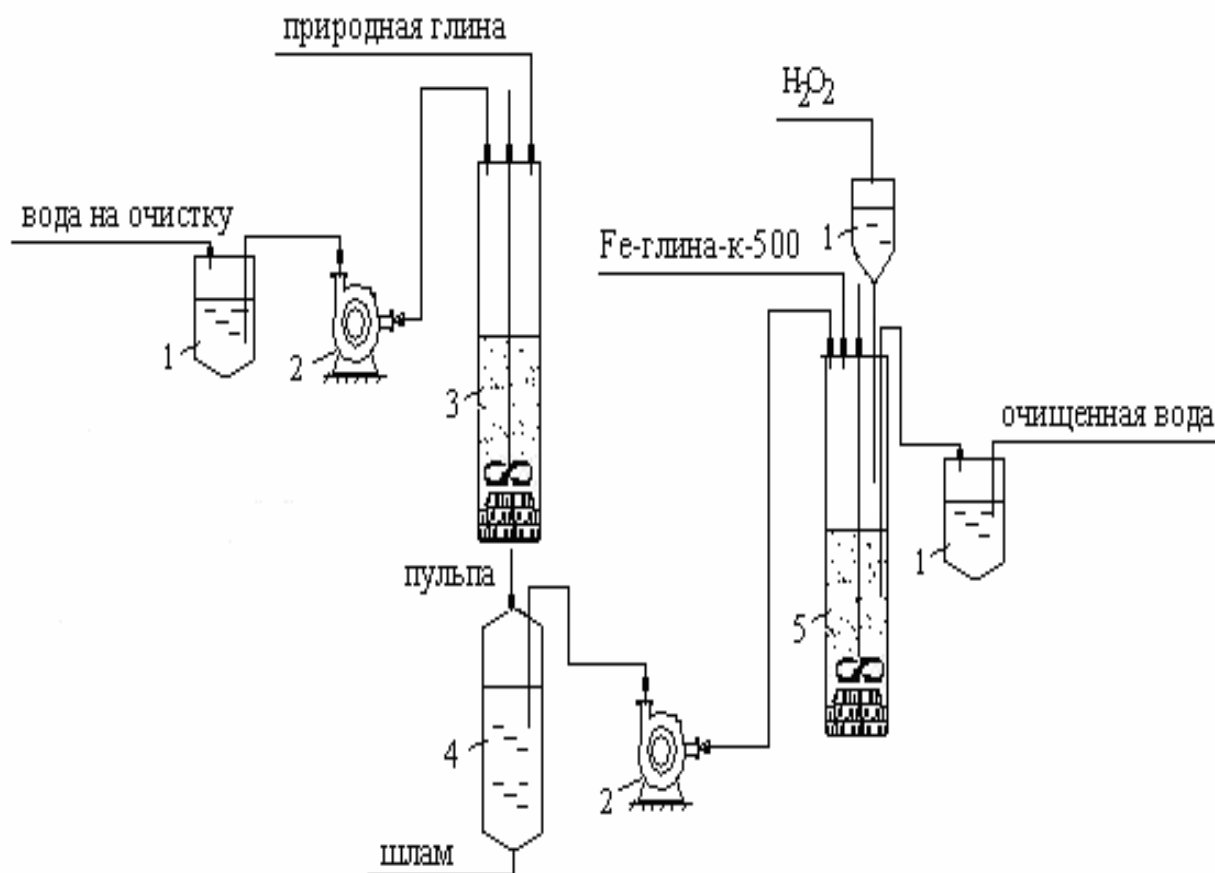


Рис. 6. Двухступенчатая технологическая схема адсорбционно-каталитической очистки сточных вод от органических красителей:
1-накопительные емкости, 2- насосы нагнетательные, 3- смеситель реагентов с мешалкой, 4-отстойник, 5-реактор с мешалкой

Порядок технологических операций: из накопительной емкости (1) сточные воды с помощью насоса (2), содержащие смесь красителей $0,1-0,5 \text{ кг/м}^3$, поступают в смеситель (3), в который подается природная глина в количестве $5-10 \text{ кг}$ на кубометр сточной воды. Смесь перемешивается до достижения равновесного состояния. Затем пульпа поступает в отстойник (4) для разделения фаз. Осветленная вода с помощью насоса (2) подается на вторую стадию каталитической очистки, а шлам, содержащий природную глину, используют в качестве наполнителя для производства пигментов. В реактор (5) одновременно подается пероксид водорода в количестве $1,7 \text{ кг/м}^3$, и загружается катализатор Fe-глина-к-500 (5 кг/м^3). Деструкция красителей протекает в течение 2 часов в зависимости от начальной концентрации красителей. Степень очистки сточной воды составляет $87,5-98,6\%$. Очищенная вода используется в технологии крашения меховых изделий, а отработанный катализатор возвращается в реактор для повторного использования. Катализатор может использоваться три раза без регенерации и не теряет каталитической активности.

ВЫВОДЫ

1. Глины различных месторождений Забайкалья: Мухор-Талинского, Загустайского и Тарятского являются представителями глинистого сырья полиминерального состава с содержанием фракции менее 5 мкм 81, 55 и 40%, соответственно. Глина Мухор-Талинского месторождения имеет наибольшее содержание монтмориллонита, который предпочтительнее для получения адсорбирующего материала.
2. Удельная поверхность материала на основе модифицированных глин зависит от состава модифицирующего раствора и условий получения. При модифицировании глины полигидроксикомплексом алюминия оптимальным для получения материала с максимальной удельной поверхностью является мольное соотношение ионов гидроксила к иону металла в модифицирующем комплексе 2,0; при использовании железосодержащего – 1,5. Соотношение Т:Ж для алюмомодифицированных материалов - 1:50, для железомодифицированных - 1:10. Применение обработки ультразвуком позволяет увеличить удельную поверхность сорбентов и катализаторов на 11-16%.
3. Модифицирование глин приводит к увеличению адсорбционной емкости по отношению к соединениям анионного типа, в зависимости от типа сорбента, по сравнению с исходной глиной: в 1,8 – алюмомодифицированный сорбент, в 4,0 раза – железомодифицированный сорбент. Смешанный алюможелезистый модификатор дает увеличение анионообменной емкости в 2,7 раза. Катионообменная емкость уменьшается у модифицированных глин в 1,5 раза, что объясняется изменением заряда поверхности глинистых частиц.
4. Модифицирование глин с последующей обработкой приводит к получению каталитически активного продукта. Наибольшей каталитической активностью обладают образцы, полученные ионным обменом на ПГК железа и смешанные ПГК алюминия и железа. При использовании модифицированных материалов достигается 100% эффективность окисления фенола, азокрасителей и при детальном введении пероксида водорода - тиоцианатов, что делает их перспективными для использования в процессах очистки сточных вод от данных токсичных соединений.
5. Предложенная технологическая схема двухступенчатой очистки сточных вод в зависимости от типа катализатора обеспечивает удаление до 98% красителей различной природы из сточных вод, что подтвердилось пилотными испытаниями на реальных сточных водах учебно-научного производственного комбината «Эком» ВСГТУ.

Публикации

1. Ханхасаева С.Ц. Fe-пиллар-глины в процессах очистки сточных вод от органических красителей./Ханхасаева С.Ц., Брызгалова Л.В., Дашинамжилова Э.Ц. // Экология и промышленность России, 2003.- №12.- С. 37-39.
2. Брызгалова Л.В. Fe-монтмориллониты в реакции окисления органических красителей. / Брызгалова Л.В., Ханхасаева С.Ц., Дашинамжилова Э.Ц., Рязанцев А.А.// Химия в интересах устойчивого развития, 2004.- №6. -С.737-741.

3. Ханхасаева С.Ц. Адсорбция анионных красителей на монтмориллоните, модифицированном полигидроксикомплексами алюминия и железа. / С. Ц. Ханхасаева, С. В. Бадмаева, Э. Ц. Дашинамжилова, **Л. В. Брызгалова**, А. А. Рязанцев. // Химия в интересах устойчивого развития, 2006.- №3.-С.311-318.
4. **Брызгалова Л. В.** Каталитические свойства Fe-модифицированного монтмориллонита в реакции разложения пероксида водорода. / Брызгалова Л. В., Ханхасаева С. Ц., Дашинамжилова Э. Ц., Бадмаева С.В. // Вестник Бурятского университета. Химия.-Серия 1.- Выпуск.1.- 2004.- С.74-80.
5. Ханхасаева С. Ц. Адсорбция красителя метиленового голубого на интеркалированных монтмориллонитах. / Ханхасаева С. Ц., Бадмаева С. В., Дашинамжилова Э. Ц., **Брызгалова Л.В.** // Вестник БГУ. Химия. 2005.- Выпуск 2.- С.80-86.
6. Ханхасаева С.Ц. Получение Fe-содержащих материалов на основе глин Забайкалья и применение их для обезвреживания фенолсодержащих водных растворов. / Ханхасаева С.Ц., Бадмаева С.В., **Брызгалова Л.В.**// Вестник БГУ. Химия и физика. 2009. -Выпуск 3. -С. 54-57.
7. Ханхасаева С.Ц. Оценка адсорбционных свойств глинистых минералов Бурятии. / Ханхасаева С.Ц., Дашинамжилова Э.Ц., Щапова М.А., **Брызгалова Л.В.** // Сб. матер. междунар. научно-практ. конф. “Энергосберегающие и природоохранные технологии на Байкале”, Улан-Удэ, 2001.- С.134-136.
8. **Брызгалова Л.В.** Исследования адсорбционных свойств монтмориллонитов Мухорталинского месторождения Бурятии. / Брызгалова Л.В., Дашинамжилова Э.Ц. // Тез. докл. 2-ой школы-семинара молодых ученых России “Проблемы устойчивого развития региона”, Улан-Удэ, 2001г.-С.26-28.
9. Ханхасаева С.Ц. Разработка катализаторов окислительной деструкции органических соединений на основе монтмориллонитов. / Ханхасаева С.Ц., Сенотрусова А. С., **Брызгалова Л.В.** // Матер. регион. научн-практ. конф. “Наука и преподавание дисциплин естественного цикла в образовательных учреждениях”, Улан-Удэ, 2002.- С.91-92.
10. Дашинамжилова Э.Ц. Применение модифицированных монтмориллонитов для окисления красителя кислотного хром темно-синего. / Дашинамжилова Э.Ц., **Брызгалова Л.В.**, Ханхасаева С.Ц. // Матер. Всерос. научн – практ. конф. “Экологическая безопасность, сохранение окружающей среды и устойчивое развитие регионов Сибири и Забайкалья” , Улан-Удэ, 2002.- С.55-59.
11. Дашинамжилова Э.Ц. Влияние полигидроксикомплексов железа (III) на адсорбционные свойства глины. / Дашинамжилова Э.Ц., **Брызгалова Л.В.** // Тез. докл. Всерос. научн–практ. конф. с междунар. участием “Научные чтения, посвященные 70-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР М. В. Мохосоева”, Улан-Удэ, 2002.-С.127-129.
12. Дашинамжилова Э.Ц. Природные глины в очистке сточных вод красильного производства. / Дашинамжилова Э.Ц., **Брызгалова Л.В.**, Ханхасаева С.Ц. // Матер. II междунар. конф. “Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр”. Москва, 2003.С. 366-367.

13. **Брызгалова Л.В.** Каталитическое окисление сульфидов в присутствии железосиликатного катализатора. / Брызгалова Л.В., Ханхасаева С.Ц., Дашинамжилова Э.Ц., Рязанцев А. А // Матер. II междунар. научн–практ. конф. “Энергосберегающие и природоохранные технологии”, Улан-Удэ, 2003.-С. 315-318.
14. **Брызгалова Л. В.** Глинистые минералы Бурятии в процессах обезвреживания сточных вод для обеспечения экологической безопасности Байкальского региона / Брызгалова Л. В., Дашинамжилова Э. Ц., Ханхасаева С.Ц. // Труды VII междунар. научн. симп. молодых ученых, аспирантов и студентов им. акад. М.А. Усова “Проблемы геологии и освоения недр”. Томск, 2003.- С.788-789.
15. **Брызгалова Л.В.** Разработка сорбентов на основе бентонитовых глин Бурятии. / Брызгалова Л.В., Ханхасаева С.Ц., Дашинамжилова Э.Ц.// Матер. междунар. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов – 2004”, Москва, 2004- С.250.
16. **Брызгалова Л.В.** Деструкция органических красителей в присутствии Fe- модифицированной глины. / Брызгалова Л.В., Дашинамжилова Э.Ц., Ханхасаева С.Ц. // Труды VIII междунар. научн. симп. молодых ученых, аспирантов и студентов им. акад. М.А. Усова “Проблемы геологии и освоение недр”, Томск, 2004.- С.852-853.
17. **Брызгалова Л.В.** Исследование адсорбции синтетических поверхностно-активных веществ слоистыми алюмосиликатами. / Брызгалова Л.В., Дашинамжилова Э.Ц., Ханхасаева С.Ц. // Матер. III междунар. научн.-практич. конф. «Энергосберегающие и природоохранные технологии», Томск—Улан-Удэ, 2005.- С.395-400.