**Брызгалова Лариса Васильевна. Получение алюмосиликатных сорбентов и катализаторов на основе глинистых минералов и тестирование их свойств : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.11 / Брызгалова Лариса Васильевна; [Место защиты: Том. политехн. ун-т].- Томск, 2009.- 144 с.: ил. РГБ ОД, 61 10-5/554**

БАЙКАЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

04200912129

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 Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: кандидат химических наук,

с.н.с. С.Ц. Ханхасаева

Томск

2009

**СОДЕРЖАНИЕ**

[ВВЕДЕНИЕ 4](#bookmark1)

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ 9

Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИН П

1. Структура и физико-химические свойства природных глин 11
2. [Модифицирование глин и применение их в катализе 25](#bookmark5)
3. [Адсорбционные свойства природных и модифицированных глин в водных растворах 37](#bookmark7)
4. Постановка цели и задач исследования 44
5. Структурно-методологическая схема работы 45

Глава 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, МЕТОДЫ И АНАЛИЗЫ 46

1. Методики определения характеристик глинистых пород и исследования их физико-химических свойств 45
2. [Приборы и оборудование 51](#bookmark8)
3. [Использованные вещества и реактивы 52](#bookmark9)

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ГЛИН РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАБАЙКАЛЬЯ И ПОЛУЧЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИН.... 53

* 1. Исследование физико-химических свойств природных глин 53
		1. Г ранулометрический состав 53
		2. Химический состав 56
		3. Минералогический состав 58
	2. Получение алюмосиликатных материалов на основе природной глины Мухор-Талинского месторождения 68

з

* 1. Изучение текстурных свойств природных и модифицированных материалов 72

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИН 93

1. [Исследование адсорбционных свойств 94](#bookmark11)
2. Адсорбционные свойства природных и модифицированных глин по отношению к красителям различной природы 94
3. Адсорбционные свойства природных и модифицированных глин по отношению к анионогенным ПАВ 96
4. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИН 103
5. Каталитические свойства модифицированных глин в реакции разложения пероксида водорода 103
6. Каталитические свойства модифицированных глин в реакции окисления фенола и азокрасителя КХТС 105
7. Каталитические свойства модифицированных глин в реакции окисления тиоцианатов 109

Глава 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГЛИНЫ.... 116

1. Технологии получение сорбентов и катализаторов 116
2. Технология получения Fe-глины-к 116
3. Технология получения Fe-Al-глины-к 118
4. [Технологическая схема двухступенчатой очистки сточных вод 119](#bookmark13)

выводы : 121

ЛИТЕРАТУРА 123

ПРИЛОЖЕНИЕ 137

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большой интерес вызывают сорбенты и катализаторы, полученные на основе глинистых минералов путем модифицирования различными комплексами переходных металлов. Модифицирование монтмориллонитовых глин различными соединениями приводит к образованию регулярных пористых структур, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Возрастание интереса к модифицированным глинам обусловлено также необходимостью замены традиционных сорбентов и катализаторов экологически безвредными, которые также характеризуются относительной дешевизной и высокой удельной поверхностью. На сегодняшний день недостаточно исследовано влияние модифицирования на структурные, термические, адсорбционные и каталитические свойства таких материалов. В связи с этим актуальной задачей является изучение адсорбционных и каталитических свойств модифицированных глин, а также разработка технологий их получения. Актуальность работы. Эффективные, недорогостоящие сорбенты и катализаторы всегда востребованы в промышленности и хозяйственной деятельности. Этим требованиям в большой мере соответствуют 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 научно­исследовательских работ Байкальского института природопользования СО РАН по госбюджетной теме «Разработка физико-химических основ экологобезопасных технологий глубокой переработки труднообогатимого 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 социально­экономического 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 Тарятского месторождений Забайкалья.
2. Получение модифицированных алюмосиликатных материалов на основе глины Мухор-Талинского месторождения и полигидроксокомплексов (ПГК) алюминия, железа и смешанных ПГК алюминия и железа различными способами.
3. Исследование текстурных свойств Al, Fe, Fe-Al- модифицированных материалов и зависимости их 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 полигидроксокомплексами (ПГК).
* установлено, что при температуре термообработки (400 - 500°С) модифицированных глин происходит увеличение анионнообменнной емкости, которая объясняется возрастанием количества анионообменных центров Al-ОН и Fe-OH. Такая обработка глин дает возможность получить материал с двойной функцией: сорбента и катализатора.
* показано, что только в случае применения полигидроксокомплексов 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 dooi и увеличение анионионнообменной 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 опробованые 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 тиацианатов в водных растворах и могут быть использованы в процессах каталитической очистки сточных вод от вышеназванных токсичных соединений.
* по результатам исследования разработаны технологические схемы получения сорбентов и катализаторов на основе А1-, 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 научно­практической конференции “Энергосберегающие и природоохранные технологии на Байкале” (Улан-Удэ, 2001, 2003.); региональной научно­практической 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.

ВЫВОДЫ

На основе результатов выполненных исследований можно сделать следующие 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 полигидроксокомплексом 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%.

1. 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. Смешенный 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.
2. 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 дробном введении пероксида водорода - тиоцианатов, что делает их перспективными для использования в процессах очистки сточных вод от данных токсичных соединений.

 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.