

МОДИФИЦИРОВАНИЕ

БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

для каталитической ОЧИСТКИ сточных вод от примесей органических веществ

Исследован процесс модифицирования природной бентонитовой глины церием и кобальтом для каталитического обезвреживания сточных вод, содержащих примеси органических веществ. Установлена взаимосвязь между условиями получения, текстурными характеристиками и активностью катализаторов в реакции окисления азорубина пероксидом водорода в водных растворах. Определяющим фактором в процессе синтеза катализаторов является природа гидролизующего агента.

Введение

Каталитическое окисление на сегодняшний день является одним из эффективных методов очистки сточных вод химических производств от примесей органических веществ. При взаимодействии пероксида водорода с ионами переходных металлов в растворе образуются активные гидроксильные радикалы (гомогенный процесс Фентона), инициирующие радикальные цепные реакции, которые приводят к полному окислению органических соединений [1]. При осуществлении гетерогенного процесса Фентона гидроксильные радикалы образуются при взаимодействии пероксида водорода с ионами переходных металлов, находящимися на поверхности катализатора. По эффективности окисления органических веществ гетерогенные процессы не уступают гомогенным, при этом их можно осуществлять в более широком диапазоне pH и процесс разделения фаз после очистки раствора существенно облегчается.

В качестве носителей катализаторов жидкофазного окисления применяют активированные угли, цеолиты, глины, оксиды кремния и алюминия. Модифицирование природных глин различными соединениями приводит к образованию регулярных пористых струк-

тур, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Они характеризуются большой удельной поверхностью, термической стабильностью, высокими адсорбционными и каталитическими свойствами. Введение в межслоевое пространство глин ионов переходных металлов, способных подвергаться обратимым редокс-превращениям, открывает широкие возможности для их применения в качестве катализаторов окислительно-восстановительных процессов. Столчатые (пилларированные) глины, содержащие оксиды переходных металлов, являются эффективными, недорогими катализаторами типа Фентона [2-4].

Получают столчатые глины путем обмена катионов щелочных и щелочно-земельных металлов, находящихся в межслоевом пространстве природной глины на неорганические полиядерные гидроксокаатионы. При последующей термообработке в результате дегидратирования и дегидроксилирования внедренных полигидроксокаатионов образуются металлооксидные кластеры, прочно связанные с алюмосиликатными слоями глины кислородными мостиками. Такие кластеры, называемые столбцами, находясь между слоями глины, препятствуют их сближению, в результате чего образуется пористая двухмерная структура, в которой межслоевое расстояние может достигать 2 нм [5]. Образование полигидроксокаатиона в пилларированном растворе определяется в значительной степени природой гидролизующего агента, а также концентрацией растворов, температурой и продолжительностью гидролиза, что в свою очередь влияет на формирование пористой структуры глины. Известны слоистые алюмосиликаты со столбцами из оксидов алюминия, железа, меди, циркония, церия, титана, марганца [2-8]. Помимо глин,

Т.В. Конькова*,
кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

М.Б. Алехина,
доктор химических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

* Адрес для корреспонденции: kontat@list.ru

содержащих оксиды одного металла, существуют глины, содержащие оксиды нескольких металлов [9, 10]. В литературе имеются сведения по пилларированию как природных слоистых алюмосиликатов (бентонитовых глин, состоящих, в основном, из минерала монтмориллонита, сапонита, вермикулита), так и синтетических алюмосиликатов (монтмориллонита и бейделлита) [3, 4, 11-13].

Цель данной работы состояла в установлении взаимосвязи активности катализаторов типа Фентона на основе монтмориллонита, модифицированного церием и кобальтом с их текстурными характеристиками и условиями получения.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта пилларирования использовали бентонитовую глину месторождения «Поляна» Белгородской области, основным минералом которой является кальциевый монтмориллонит (56 мас. %). В составе глины присутствуют также иллит, каолинит, клиноптилолит, кальцит, пирофиллит, слюда и полевые шпаты. Химический состав глины, мас. %: SiO_2 – 61,2; Al_2O_3 – 10,4; Fe_2O_3 – 4,5; FeO – 0,4; TiO_2 – 0,65; MgO – 2,1; CaO – 6,6; K_2O – 2,1; Na_2O – 0,5 [14]. Модифицирование глины проводили путем замещения обменных катионов на смешанные полигидроксикомплексы Al-Ce и Al-Co. Для получения пилларирующего раствора проводили гидролиз нитратов алюминия и церия (кобальта) растворами карбонатов и гидроксидов натрия и аммония. Для этого к 0,2 М раствору нитрата алюминия и церия (кобальта) в молярном соотношении Al:Ce(Co) = 9:1 добавляли гидролизующий агент такой же концентрации, соотношение Me:ОН составляло 1:2. К водной суспензии бентонита с его массовым содержанием 2 % добавляли пилларирующий раствор в количестве 10 ммоль Me на 1 г глины при постоянном перемешивании. Глину выдерживали под маточным раствором в течение суток, затем центрифугировали, сушили при 100 °С и прокаливали при 500 °С.

Текстурные характеристики синтезированных образцов рассчитывали на основании изотерм адсорбции и десорбции азота при температуре 77 К, полученных на объемной установке Nova 1200 e Quantachrome. Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) образцов рассчитывали методом БЭТ, объем и поверхность микропор ($V_{\text{ми}}$, $S_{\text{ми}}$) – t-методом по адсорбционной кривой, средний диаметр мезопор ($D_{\text{ме}}$) – методом Баррета-Джойнера-Халенды по

Т.Ф. Садыков,
аспирант кафедры
технологии неоргани-
ческих веществ,
ФГБОУ ВПО
Российский химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева

А.И. Михайличенко,
доктор химических
наук, профессор,
заведующий
кафедрой технологии
неорганических
веществ,
ФГБОУ ВПО
Российский химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева

Е.Ю. Либерман,
кандидат химических
наук, доцент кафедры
технологии
неорганических
веществ,
ФГБОУ ВПО
Российский химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева

десорбционной кривой, средний диаметр микропор определяли по уравнению:

$$D_{\text{ми}} = 2V_{\text{ми}}/S_{\text{уд}}$$

Перед измерением изотерм адсорбции проводили дегазацию образцов при 300 °С и остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 4 ч.

Содержание церия и кобальта в модифицированном бентоните определяли в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН методом лазерной масс-спектрометрии с помощью прибора ЭМАЛ-2.

Каталитическую активность образцов изучали в реакции окисления азорубина (синтетического красителя из группы азокрасителей) пероксидом водорода в водных растворах, об эффективности катализатора судили по разрушению азогруппы и снижению цветности раствора. Содержание красителя в растворе определяли с помощью УФ-вид спектрофотометра Spekol 1500 при длине волны 517 нм. Начальная концентрация азорубина в растворе составляла 10 мг/л, содержание катализатора в растворе красителя – 3 г/л, температура опыта – 60 °С. Степень окисления красителя рассчитывали по изменению его концентрации в растворе в течение эксперимента.

Результаты и их обсуждение

Изотермы адсорбции азота на образцах природного и модифицированного бентонита при 77 К приведены на *рис. 1*. Они относятся к IV типу изотерм по классификации Брунауэра, для которых характерен ярко выраженный капиллярно-конденсационный гистерезис, указывающий на наличие структуры с переходными порами. В *табл. 1* показаны экспериментальные результаты по изучению влияния природы гидролизующего агента на текстурные параметры и каталитические свойства конечного продукта. Как следует из таблицы, объем микропор в природной глине составляет приблизительно 10 % от общего объема пор, средний диаметр мезопор природного бентонита составляет 4,02 нм, диаметр микропор 1,0 нм. На *рис. 2* представлена дифференциальная кривая распределения мезопор природного бентонита по размерам. Из рисунка можно видеть, что имеет место достаточно узкое распределение пор по размерам. Необходимо отметить, что независимо от природы гидролизующего агента в условиях эксперимента средние размеры мезопор

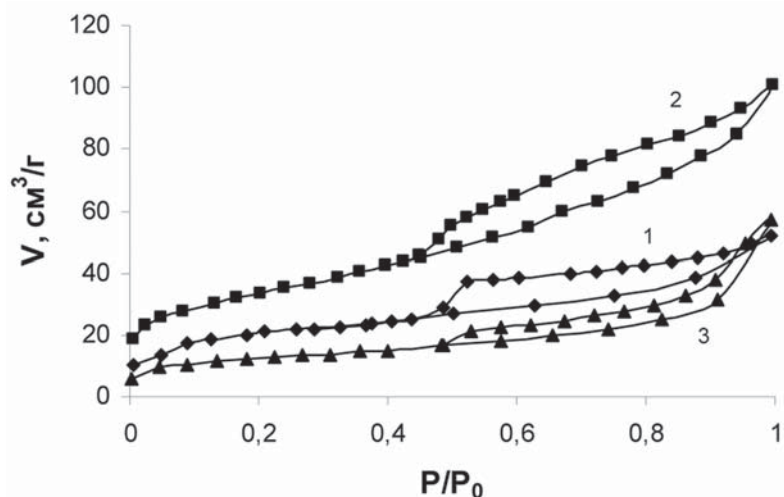


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на природном и модифицированном бентоните при 77 К: 1 – природный бентонит; 2 – Се-NH₄ОН-бентонит; 3 – Се-NaОН-бентонит.

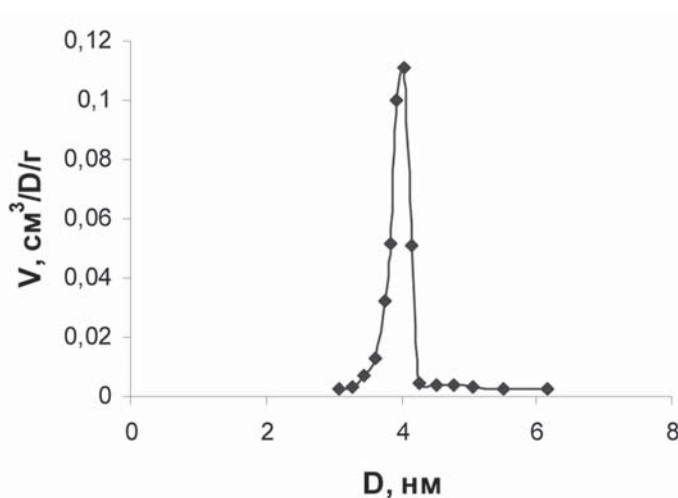


Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения объема мезопор по размерам природного бентонита.

Таблица 1

Текстульные характеристики и каталитические свойства природного и модифицированного церием и кобальтом бентонита

Образцы	Характеристики	$S_{уд}$ м ² /г	$S_{ми}$ м ² /г	S	$V_{ми}$ см ³ /г	$D_{ме}$ нм	$D_{ми}$ нм	X %
Природный бентонит		69,6	16,0	0,080	0,008	4,02	1,00	16
Се-NaОН-бентонит		64,7	11,6	0,087	0,006	3,95	1,03	21
Се-NH ₄ ОН-бентонит		117,7	10,3	0,152	0,005	3,94	0,97	62
Се-Na ₂ CO ₃ -бентонит		47,0	6,4	0,079	0,003	4,01	0,94	15
Се-(NH ₄) ₂ CO ₃ -бентонит		83,9	10,0	0,144	0,005	4,0	1,0	55
Со-NaОН-бентонит		64,9	15,2	0,131	0,007	3,90	0,9	29
Со-NH ₄ ОН-бентонит		118,0	15,3	0,208	0,007	3,98	0,91	78
Со-Na ₂ CO ₃ -бентонит		58,6	8,1	0,119	0,004	4,0	0,99	19
Со-(NH ₄) ₂ CO ₃ -бентонит		98,5	16,8	0,163	0,008	4,1	0,95	67

остаются практически неизменными, что видно по точкам перегиба на изотермах адсорбции азота на рис. 1.

По данным масс-спектрометрического анализа содержание кобальта и церия в полученных образцах составило 2 и 6 мас. %, соответственно.

Как видно из табл. 1, в процессе модифицирования природной глины церием в результате гидролиза раствором гидроксида аммония удельная поверхность катализатора и суммарный объем пор увеличились почти в два раза - от 69,6 до 117,7 м²/г и от 0,080 до 0,152 см³/г, соответственно; при этом объем микропор и поверхность микропор незначительно уменьшились по сравнению с природной глиной, диаметры микро- и мезопор остались на прежнем уровне. При модифицировании кобальтом наблюдается примерно аналогичный характер изменений. Поскольку модифицирование образцов в присутствии гидроксида аммония не привело к росту объема микропор, то, по-видимому, церий и кобальт расположились в межслоевом пространстве бентонита в виде моноядерных ионов, а не в виде полигидроксикомплексов.

Кроме того, рост общего объема пор может быть обусловлен частичным разрушением пластинчатых частиц во время термообработки модифицированного бентонита, при этом протекает дополнительное образование мезопор и межчастичных пустот между неупорядоченно расположенными обломками слоёв за счет удаления адсорбированных ионов аммония и воды.

Значения степени окисления азорубина (X %) через час контакта его водного раствора с пероксидом водорода и образцами катализа-



торов приведены в *табл. 1*. Из таблицы видно, что степень окисления азорубина на природном бентоните составила 16 % за 60 мин контакта, в то время как в присутствии Се-бентонита она составила 62%, а Со-бентонита – 78%. Поскольку в составе глины присутствует железо, то природный бентонит является катализатором Фентона, однако менее активным, чем образцы, содержащие Се и Со. Мы полагаем, что в процессе пилларирования происходит некоторое расслоение частиц глины, в результате чего возрастает количество активных центров на внешней поверхности, которые являются более доступными.

Получение образцов катализаторов с использованием пилларирующего раствора после гидролиза солей карбонатом аммония дает похожие результаты с вышеописанными в отношении текстурных характеристик, но Со-содержащие образцы проявляют несколько большую активность в обесцвечивании азорубина, чем Се-содержащие образцы.

При модифицировании глины пилларирующим раствором, содержащим ионы натрия (NaOH, Na₂CO₃), наблюдается снижение удельной поверхности образцов катализатора. Так, при использовании NaOH ее величина составляет 64,7 м²/г для Се-бентонита и 64,9 м²/г для Со-бентонита. Общий объем пор не изменился у Се-образцов и вырос в 1,5 раза у Со-образцов. При этом степень окисления азорубина за 1 ч контакта составила 21 и 29 %, соответственно.

Поскольку ионы натрия не удается удалить во время отмывки бентонита после пилларирования, то они сохраняются в составе образца, превращаясь в оксид при прокаливании. Оксид натрия, являясь легкоплавким веществом, снижает температуру спекания материала, в результате чего в принятых условиях термообработки происходит

уменьшение удельной поверхности по сравнению с природной глиной, что особенно характерно для образцов Се-бентонита [15]. Проведенные эксперименты показали, что в целом образцы, содержащие кобальт, оказались менее подвержены спеканию, в отличие от церийсодержащих катализаторов.

Заключение

Исследован процесс получения катализаторов типа Фентона на основе природной бентонитовой глины, модифицированной церием и кобальтом. Установлено, что важным фактором, определяющим текстурные характеристики и каталитические свойства в процессе синтеза катализаторов, является природа гидролизующего агента. В целом образцы Се- и Со-бентонита проявили каталитическую активность в реакции окисления азорубина и могут быть рекомендованы к применению в процессе очистки сточных вод от примесей органических веществ с помощью пероксида водорода. Поскольку Со-бентонит проявил несколько большую активность по сравнению с Се-бентонитом, то предметом дальнейших исследований будет являться выбор оптимальных условий синтеза и эксплуатации катализаторов на основе природного бентонита, содержащего кобальт.

Авторы выражают благодарность Везенцеву Александру Ивановичу, доктору технических наук, профессору Белгородского государственного университета за предоставленные образцы бентонитовой глины.

Литература

1. Hofmann J. Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H₂O₂ / Hofmann J., Freier U., Weeks M., Hohmann S. // Applied catalysis B: Environmental. 2007. V. 70. P. 447-451.
2. Katrinescu C. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite / Katrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M. // Water Research. 2003. V. 37. № 5. P. 1154-1160.
3. Carriazo J., Guelou E., Barrault J. Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Fe-Ce from a bentonite: characterization and catalytic activity. // Catalysis Today. 2005. V. 107-108. P. 126-132.
4. Ханхасаева С.Ц. Fe-пиллар глина для очистки сточных вод от органических красителей / С.Ц. Ханхасаева, Л.В. Брызгалова,

Э.Ц. Дашинамжилова // Экология и промышленность России. 2003. № 12. С. 37-39.

5. Горобинский Л.В. Pt-содержащие катализаторы окисления СО на основе слоистых глин / Л.В. Горобинский, А.А. Фирсова, Н.Н. Ефимова, В.Н. Корчак // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 402-407.

6. Saudo S. Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H_2O_2 / Saudo S., Genovese C., Prtathone S. // Microporous and mesoporous materials, 2008. V. 107. P. 46-57.

7. Mei J.G. Heterogeneous catalytic wet oxidation of phenol over delaminated Fe-Ti-PILC employing microwave irradiation / Mei J.G., Yu S.M., Cheng J. // Catalysis communications. 2004. V. 5. P. 437-440.

8. Galeano L.A. Strategies for immobilization of manganese on natural clays: catalytic activity in the CWPO of methyl orange / Galeano L.A., Gil A., Vicente M.A. // Applied catalysis B: Environmental. 2011. V. 104. P. 252-260.

9. Olaya A. Synthesis of pillared clays with Al₁₃-Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: Characterization and catalytic activity / Olaya A., Moreno S., Molina R. // Applied catalysis A: General. 2009. V. 370. P. 7-15.

10. Galeano L.A. Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al(Fe-Cu)-intercalating solution on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. /

Ключевые слова:

каталитическая
очистка сточных вод,
бентонит,
пероксид водорода,
церий,
кобальт

Galeano L.A., Gil A., Vicente M. A. // Applied catalysis B: Environmental. 2010. V. 100. P. 271-281.

11. Ramirez J.H. Fenton-like oxidation of orange II solution using heterogeneous catalysts based on saponite clay / Ramirez J.H., Costa C.A., Madeira L.M. // Applied catalysis B: Environmental. 2007. V. 71. P. 44-56.

12. Chen Q. Iron pillared vermiculite as heterogeneous photo-Fenton catalysts for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN / Chen Q., Wu P., Dang Z. // Separation and purification technology. 2010. V. 71. P. 315-323.

13. Catrinescu C. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite / Catrinescu C., Teodosiu C., Macoveani M. // Water research. 2003. V. 37. № 5. P. 1154-1160.

14. Баранникова Е.В. Химико-минералогическая характеристика нативных и обогащенных глин Белгородской области месторождения Поляна. / Е.В. Баранникова, А.И. Везенцев // Научные ведомости. 2006. № 3. Вып. 4. С. 52-54.

15. Проценко Т.В. Синтез оксида церия (IV) с развитой удельной поверхностью карбонатным методом. / Т.В. Проценко, А.И. Михайличенко, Н.В. Нефедова, Е.Ю. Каратеева // Химическая технология. 2000. № 5. С. 7-10.



T.V. Kon'kova, M.B. Alekhina, T.F. Sadykov, A.I. Mikhaylichenko, E.Yu. Liberman

BENTONITE CLAY MODIFICATION FOR CATALYTIC PURIFICATION OF WASTE WATERS

The process of modifying the natural bentonite clay by cerium and cobalt for catalytic decontamination of waste water contaminated by organic substances. The interrelation

between the conditions of production, textural characteristics and the activity of catalysts in the oxidation reactions of azorubin by hydrogen peroxide was established. The main factor in the

synthesis of catalysts is the nature of the hydrolyzing agent.

Key words: catalytic purification of waste water, bentonite, hydrogen peroxide, cerium, cobalt