

Слоистые алюмосиликаты со столбчатой структурой для очистки сточных вод

Т. В. Конькова, М. Б. Алехина, А. П. Рысев,
Т. Ф. Садыков, С. Н. Федорова

Установлена взаимосвязь между условиями получения медной формы алюмосиликата со слоисто-столбчатой структурой и его текстурными характеристиками. Показано, что каталитические свойства и стабильность катализатора при циклической работе позволяют рекомендовать его для процесса очистки сточных вод.

Ключевые слова: столбчатые глины, медь, каталитические свойства.

The relationship between the terms of the synthesis of copper form aluminosilicate with layered pillared structure and its texture characteristics is established. It is shown that the catalytic properties and stability of the catalyst for the cyclical work allow to recommend it for the waste water purification process.

Key words: pillared clays, copper, the catalytic properties.

Введение

В последние годы в литературе встречается большое количество работ по применению столбчатых глин в качестве катализаторов для различных реакций: гидроксирования, алкилирования, дегидрирования, окисления, изомеризации и т.д., что говорит о перспективности этих материалов для многих процессов, в том числе очистки сточных вод.

Столбчатые (или пилларируемые) глины — это слоистые алюмосиликаты с микропористой структурой, которые получают путем обмена катионов щелочных и щелочно-земельных металлов, находящихся в межслоевом пространстве, на неорганические полиядерные гидроксокатионы. При последующей термообработке материала в результате дегидроксилирования внедренных полигидроксокатионов в межслоевом пространстве образуются металлооксидные кластеры, прочно связанные с алюмосиликатными слоями глины кислородными мостиками. Такие кластеры, называемые столбцами или опорами, находясь между слоями глины, препятствуют их сближению, в результате чего образуется микропористая двухмерная структура, в

которой межслоевое расстояние в значительной степени увеличено по сравнению с исходным материалом [1]. Введение в межслоевое пространство глин оксидов переходных металлов, способных подвергаться обратимым редокс-превращениям, открывает широкие возможности для их применения в качестве катализаторов окислительно-восстановительных процессов.

Одной из важнейших стадий синтеза столбчатых глин является приготовление пилларирующего раствора, содержащего полигидроксокомплексы металлов, который получают путем гидролиза солей переходных металлов. Содержание полигидроксокомплексов в растворе в значительной степени определяется соотношением реагентов и продолжительностью гидролиза [2]. В качестве гидролизующего агента в [2 – 5] в основном использовали гидроксид натрия, поэтому представляло интерес выяснить возможность использования других гидролизующих агентов для получения пилларирующего раствора при синтезе столбчатых глин.

Цель данной работы — установление взаимосвязи текстурных характеристик модифицированных образцов глины с условиями их получения, а также

Химический состав нелетучей части глины месторождения Поляны Белгородской области, масс. % [6]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	H ₂ O и прочие примеси
57,9	7,46	0,25	4,17	1,53	9,12	0,40	2,5	0,64	15,84

изучение возможности использования глин, как доступного и дешевого сырья для получения катализаторов процесса очистки сточных вод от органических примесей.

Методики эксперимента

В качестве объекта пилларирования использовали природную глину месторождения “Поляна” Шебекинского района Белгородской области, образцы которой нам были любезно предоставлены А.И. Везенцевым (Белгородский государственный национальный исследовательский университет). Химический состав глины приведен в табл. 1 [6].

Основным минералом глины является монтмориллонит (50 масс. %), помимо которого в ней содержатся также иллит, каолинит, клиноптилолит, кальцит, пиррофиллит, гидрослюда и полевые шпаты. Для исследования куски глины измельчали и отсеивали фракцию с размером частиц менее 0,25 мм.

Для получения пилларизирующего раствора проводили гидролиз смеси растворов нитратов алюминия и меди раствором гидролизующего агента, в качестве которого были использованы раствор аммиака, растворы гидроксида натрия, а также карбонатов аммония и натрия. Потенциометрическое титрование проводили с помощью рН-метра-милливольтметра марки рН-410 с комбинированным электродом ЭСЛК-01.7, погрешность измерения составляла 0,05 рН. Исходная концентрация ионов металлов составляла 0,2М, молярное соотношение $Al^{3+}:Cu^{2+} = 9:1$. Соотношение $OH^-:Me^{n+}$ составляло 1, 1,5 и 2, где Me^{n+} — суммарное содержание ионов Al^{3+} и Cu^{2+} . Значения концентрации растворов гидролизующих агентов — 0,2 и 0,4 М.

Полученные растворы выдерживали при комнатной температуре в течение 7 суток, после чего использовали для пилларирования глины. Навеску глины добавляли к пилларизирующему раствору при постоянном перемешивании, после чего оставляли ее под маточным раствором в течение 2 суток. Соотношение твердое : жидкое брали из расчета, чтобы на 1 г глины приходилось 4 ммоль Me^{n+} . После выдержки маточный раствор удаляли путем декантации, осадок промывали дистиллированной водой, затем сушили при комнатной температуре в течение суток, после чего прокаливали при 400 – 600 °С в

течение 2 ч. Скорость нагрева материала до требуемой температуры прокаливания составляла 5°/мин.

Для определения текстурных характеристик были получены изотермы адсорбции азота на исходных и модифицированных образцах глины при 77 К на объемной установке Nova 1200e Quantachrome. Перед измерением изотерм проводили дегазацию образцов при 300 °С и остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 4 ч.

Удельную поверхность $S_{уд}$ образцов рассчитывали методом БЭТ (Брунауэра, Эммета и Тейлора), поверхность и объем микропор $S_{ми}$, $V_{ми}$ — t -методом, средний диаметр мезопор $D_{ме}$ — методом Баррета – Джойнера – Халенды по десорбционной ветви изотермы. Суммарный объем мезо- и микропор V_s определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995.

Содержание меди в образцах модифицированной глины определяли методом энергодисперсионного анализа флуоресценции рентгеновского излучения с помощью прибора Oxford Instruments X-трах в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы исходной и модифицированной глины проводили на дериватографе марки Q-1500 D в интервале 20 – 1000°С на воздухе. Скорость нагрева составляла 5 °/мин.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Условия приготовления пилларизирующих растворов были подобраны таким образом, чтобы обеспечить в растворе существование устойчивых гетероядерных гидрооксокомплексов алюминия и меди. Согласно [7], чем устойчивее гетероядерный гидрооксокомплекс в растворе, тем при меньших значениях рН он начинает образовываться и тем при больших значениях рН он переходит в состав твердой фазы.

Кривые потенциометрического титрования нитратных растворов 90 % Al^{3+} – 10 % Cu^{2+} (в мольн.%) растворами $NH_3 \cdot H_2O$, NaOH, $(NH_4)_2CO_3$ и Na_2CO_3 представлены на рис. 1, концентрации растворов составляли 0,2 М.

Как видно из рис. 1, кривые потенциометрического титрования нитратных растворов при использовании различных гидролизующих агентов в

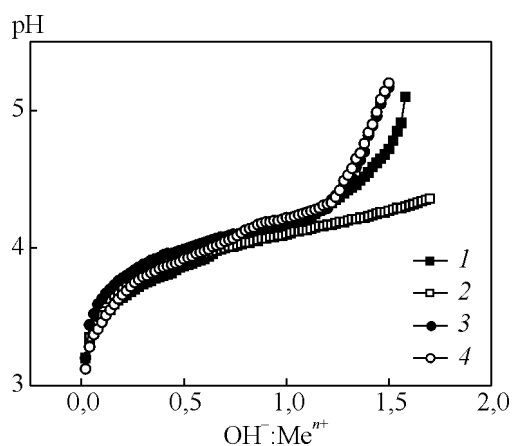


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования нитратных растворов 90% Al^{3+} – 10 % Cu^{2+} (в мольн. %) растворами: 1 – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 2 – Na_2CO_3 , 3 – $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 4 – NaOH .

условиях опытов были практически идентичны в интервале $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$ от 0,05 до 1. Поскольку в литературе указываются аналогичные условия для образования в растворе полигидроксикомплексов алюминия и меди [7, 8], мы сделали заключение об образовании полигидроксикомплексов в пилларирующих растворах, которые мы использовали для модифицирования глины.

На первом этапе были получены 4 образца медьсодержащей столбчатой глины, синтез которых отличался только гидролизующим агентом, использованным при приготовлении пилларирующего раствора. В табл. 2 приведены текстурные характеристики образцов исходной глины Полянского месторождения и Cu -содержащих модифицированных образцов.

Как следует из представленных результатов, в процессе модифицирования природной глины полигидроксикомплексами алюминия и меди у полученных образцов произошло существенное изменение их пористой структуры и, прежде всего, — увеличение их микропористости. Наилучший

результат с точки зрения развития микропористости глины был получен при использовании в качестве гидролизующего агента раствора аммиака (табл. 2, образец 1). Как видно из табл. 2, у образца 1 объем микропор вырос в три раза по сравнению с аналогичной характеристикой образца исходной глины, при этом значения удельной поверхности и суммарного объема микро- и мезопор почти не изменились.

Использование для приготовления пилларирующего раствора карбонатов аммония и натрия привело к снижению значений $S_{\text{уд}}$ и V_s у модифицированных образцов глины, при этом объем микропор у образцов 3 и 4 увеличился, но в меньшей степени по сравнению с образцом 1. Возможно, что при осуществлении гидролиза карбонатами натрия и аммония в растворе помимо гидроксокомплексов образуются и гидрокарбонаты меди, которые в меньшей степени обладают пилларирующей способностью. В результате этого, объем микропор у модифицированных образцов 3, 4 несколько ниже по сравнению с образцами 1, 2, где были использованы растворы аммиака и гидроксида натрия в качестве гидролизующих агентов.

Независимо от типа гидролизующего агента, использованного для приготовления пилларирующего раствора, значения среднего диаметра мезопор, как у исходной глины, так и у модифицированных образцов остались практически постоянными и составили 4,0 – 4,1 нм.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции азота на образце природной глины и Cu -содержащей форме (гидролизующий агент — NaOH , соотношение $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+} = 2$) при 77 К.

Из рис. 2 видно, что изотерма адсорбции азота на модифицированном образце в области низких значений относительного давления имеет более выпуклую конфигурацию и лежит несколько выше изотермы, соответствующей образцу исходной глины, что говорит об увеличении объема микропор в образце после его модифицирования.

Таблица 2

Текстурные характеристики образцов исходной глины и Cu -содержащих модифицированных образцов (Условия получения: концентрации нитратов алюминия и меди 0,2 М, $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+} = 1$, температура прокаливании 500 °С)

Образец	Гидролизующий агент	Текстурные характеристики				
		Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$, м ² /г	Поверхность микропор, $S_{\text{мп}}$, м ² /г	Суммарный объем мезо- и микропор, V_s , см ³ /г	Объем микропор, $V_{\text{мп}}$, см ³ /г	Средний диаметр мезопор, $D_{\text{мз}}$, нм
Исходная глина	—	70,7	17,1	0,081	0,008	4,
1	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	72,8	47,8	0,075	0,022	4,0
2	NaOH	65,8	39,8	0,060	0,017	4,0
3	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	59,8	35,7	0,062	0,015	4,1
4	Na_2CO_3	57,4	33,6	0,065	0,014	4,1

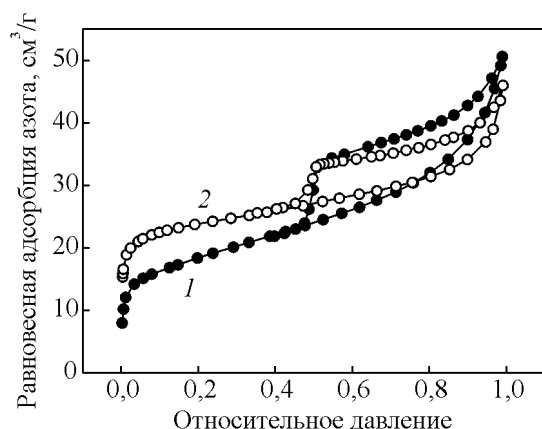


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота на природном и модифицированном образцах глины при 77 К: 1 – исходная глина; 2 – Cu-содержащая форма.

В дальнейшей серии экспериментов модифицирование природной глины проводили, используя для приготовления пилларирующих растворов в качестве гидролизующих агентов NaOH и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При этом варьировали следующие условия: соотношение $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$ и температуру прокаливания образцов. Взаимосвязь текстурных параметров Cu-форм глины и условий модифицирования представлена в табл. 3 и 4.

Согласно данным энергодисперсионного анализа флуоресценции рентгеновских лучей, в модифи-

цированной глине, полученной с использованием гидроксида натрия в качестве гидролизующего агента при приготовлении пилларирующего раствора, содержание меди возросло с увеличением соотношения $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$ (табл. 3). В образцах, модифицированных с применением раствора аммиака, содержание меди не зависело от количества гидролизующего агента и составило 0,17 масс. % (табл. 4).

Как видно из табл. 3, при использовании NaOH, в качестве гидролизующего агента, увеличение соотношения $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$ от 1 до 2 при приготовлении пилларирующего раствора привело к росту $S_{\text{уд}}$ на 30% за счет роста поверхности (объема) микропор в 1,5 раза. Изменения объема мезопор при этом не происходило. Повышение температуры прокаливания образцов привело к снижению объема микропор, без изменения объема мезопор. Возможно, что при использовании NaOH в условиях эксперимента с увеличением соотношения $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$ в растворе образуются более крупные гетероядерные гидроксокомплексы алюминия и меди. При введении глины в пилларирующий раствор объемные гетероядерные катионы, внедряясь в межслоевое пространство алюмосиликатных слоев, способствуют значительному набуханию глины, и как следствие, увеличению межслоевого расстояния. При термообработке образца происходит разложение гидроксокомплексов до оксидов и фиксирование алюмосиликатных слоев

Таблица 3

Текстурные характеристики образцов Cu-содержащей столбчатой глины в зависимости от условий получения (гидролизующий агент – NaOH, концентрация 0,2 М)

№ образца	Содержание меди в образце, масс. %	Условия получения		Текстурные характеристики				
		$\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$	Температура прокаливания, °С	Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$, м ² /г	Поверхность микропор, $S_{\text{мп}}$, м ² /г	Суммарный объем мезо- и микропор, $V_{\text{с}}$, см ³ /г	Объем микропор, $V_{\text{мп}}$, см ³ /г	Средний диаметр мезопор, $D_{\text{ме}}$, нм
1	0,13	1	500	65,8	39,8	0,060	0,017	4,0
2	—	1,5	500	72,9	55,2	0,063	0,023	4,0
3	0,26	2	500	84,0	60,8	0,068	0,025	4,1
4	0,26	2	600	67,3	43,9	0,063	0,019	4,1

Таблица 4

Текстурные характеристики образцов Cu-содержащей столбчатой глины в зависимости от условий получения (гидролизующий агент – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержание меди в образце 0,17 масс. %)

№ образца	Условия получения			Текстурные характеристики				
	Концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, М	$\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$	Температура прокаливания, °С	Удельная поверхность, $S_{\text{уд}}$, м ² /г	Поверхность микропор, $S_{\text{мп}}$, м ² /г	Суммарный объем мезо- и микропор, $V_{\text{с}}$, см ³ /г	Объем микропор, $V_{\text{мп}}$, см ³ /г	Средний диаметр мезопор, $D_{\text{ме}}$, нм
1	0,2	1	400	96,6	69,4	0,081	0,035	4,0
2	0,2	1	500	72,3	47,8	0,062	0,022	4,1
3	0,2	1	600	62,2	35,9	0,074	0,017	4,1
4	0,4	1	400	87,0	59,2	0,077	0,028	4,0
5	0,4	1,5	400	88,8	45,8	0,066	0,023	4,0
6	0,4	2	400	95,3	38,1	0,105	0,017	4,1
7	0,4	1	500	68,5	40,1	0,062	0,018	4,0

образуемыми оксидами, что и приводит к росту объема микропор.

При использовании аммиачного раствора, в качестве гидролизующего агента, образец с наибольшим объемом микропор (табл. 4) можно получить, применяя более разбавленные растворы с соотношением $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+}$ равном 1 на стадии приготовления пилларирующего раствора и с последующей термообработкой образца при 400°C. Существенное развитее объема мезопор наблюдали у образцов 5 и 6.

Если применять в качестве гидролизующего агента раствор аммиака, то, по-видимому, образующиеся в растворе в условиях эксперимента гидроксокомплексы неустойчивы, так как уже при соотношении $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+} = 1,5$ наблюдается образование частиц твердой фазы с выпадением гелеобразного осадка. При этом лишь часть полигидроксокатионов остается в растворе и участвует в ионном обмене с катионами глины, а гелеобразные частицы твердой фазы адсорбируются на внешней поверхности частиц глины и затрудняют ионный обмен.

Мы полагаем, что рост сорбционного объема пор обусловлен не только образованием микропор, но и дополнительным образованием мезопор между неупорядоченными фрагментами слоёв глины, образовавшимися вследствие разрушения пластинчатых частиц во время термообработки.

Температура прокаливания образцов после их выдерживания в пилларирующем растворе, промывки и сушки является важным параметром, определяющим текстурные характеристики модифицированной глины. При повышении температуры прокаливания происходит лучшее фиксирование введенных оксидов металлов в структуре глины, однако этот процесс сопровождается спеканием микропор и уменьшением удельной поверхности материала.

Поведение непрокаленных образцов исходной глины и образца после пилларирования раствором гидроксида натрия в соотношении $\text{OH}^-:\text{Me}^{n+} = 2$ при нагревании было изучено методами термогравимет-

рического и дифференциально-термического анализа. На дериватограмме образца исходной глины присутствуют два выраженных эндотермических эффекта при температурах 140 и 485 °С, первый из которых связан с удалением адсорбированной воды из пористой структуры, второй обусловлен дегидроксилированием материала. Дериватограмма модифицированного образца аналогична дериватограмме исходного образца, за исключением того, что минимум на втором эндотермическом эффекте, ответственном за дегидроксилирование, наблюдался при 465 °С. Практически полное дегидроксилирование заканчивается при 530 °С.

Каталитическую активность модифицированных образцов изучали в процессе окисления азокрасителя кармуазина пероксидом водорода в циклическом режиме. После очередного цикла раствор декантировали, затем в реактор заливали свежую порцию раствора кармуазина, в который добавляли пероксид водорода. После 2 ч контакта и отбора проб для анализов следовал новый цикл работы катализатора и так далее. Всего было проведено 6 подобных циклов. Условия проведения экспериментов и каталитическая активность образца 3 (табл. 3) в циклической работе, а также степень вымывания активного компонента из катализатора в раствор приведены в табл. 5.

Следует отметить, что снижение концентрации кармуазина в растворе обусловлено не только его окислением, но частично и адсорбцией на пилларируемых глинах. Опыты, проведенные при тех же условиях, но без добавления пероксида водорода, показали снижение концентрации кармуазина в растворе на 25 %.

Результаты показали, что Cu-содержащие столбчатые глины обладают высокой каталитической активностью в процессе окисления органических красителей пероксидом водорода.

Вымывание активного компонента (Cu^{2+}) из образца в раствор в первых двух циклах было несущественным, а в последующих циклах использования катализатора содержание ионов Cu^{2+} в

Таблица 5

Характеристики процесса окисления кармуазина пероксидом водорода в присутствии Cu-содержащей глины (Условия проведения процесса: (60 °С, рН 3, 2 ч контакта, начальная концентрация кармуазина – 20 мг/л, содержание катализатора в системе – 3 г/л)

Образец катализатора	Степень превращения, х, %	Содержание ионов Cu^{2+} в растворе после окисления, мг/л	Степень вымывания Cu^{2+} в раствор, %
Свежий образец	99	8,6	0,11
Цикл использования: 2	99	10,1	0,13
3	93	78,9	1,01
4	91	91,6	1,17
5	89	98,3	1,26
6	87	59,2	0,75

растворе после окисления было не выше предельно допустимой концентрации, но привело к небольшому снижению каталитической активности образца.

Выводы

Пилларирование природной глины Полянского месторождения Белгородской области полигидроксо-катионами алюминия и меди позволяет получить материал, обладающий регулярной микро- мезопористой структурой.

Каталитические свойства и несущественная вымываемость активного компонента из катализатора в раствор при циклической работе позволяют рекомендовать этот материал для процесса очистки сточных вод.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК 16.522.11.7046.

Авторы выражают благодарность кандидату химических наук Яровой Оксане Викторовне за помощь в обсуждении результатов.

Литература

1. Горобинский Л.В., Фирсова А.А., Ефимова Н.Н., Корчак В.Н. Pt-содержащие катализаторы окисления

СО на основе столбчатых глин. Кинетика и катализ, 2006, т. 47, № 3, с. 402 – 407.

2. Тимофеева М.Н., Ханхасаева С.Ц. Методы регулирования физико-химических и каталитических свойств слоистых алюмосиликатов. Кинетика и катализ, 2009, т. 50, № 1, с. 63 – 71.
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., Брызгалова Л.В., Дашинамжилова Э.Ц. Fe-пиллар глина для очистки сточных вод от органических красителей. Экология и промышленность России, 2003, № 12, с. 37 – 39.
5. Saudo S., Genovese C., Prathone S. Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H₂O₂. Microporous and mesoporous materials, 2008, v. 107, p. 46 – 57.
6. Баранникова Е.В., Везенцев А.И. Химико-минералогическая характеристика нативных и обогащенных глин Белгородской области месторождения Поляна. Научные ведомости, 2006, № 3 (23), вып. 4, с. 52 – 54.
7. Копылов М.Н., Кириллов А.М., Баев А.К., Черник А.А. Образование гидроксокомплексов в системе Al³⁺ – Cu²⁺ – NO₃⁻ – H₂O. Журнал неорг. химии, 2000, т. 45, № 5, с. 888 – 891.
8. Копылов М.Н., Кириллов А.М., Баев А.К. Термолиз совместно осажденных гидроксидов алюминия-меди(II). Журнал неорг. химии, 2001, т. 46, № 7, с. 1066 – 1072.

Статья поступила в редакцию 04.05.2012 г.

Конькова Татьяна Владимировна — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, кандидат технических наук, доцент. Специалист в области технологии катализаторов. E-mail: kontat@list.ru.

Алехина Марина Борисовна — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, доктор химических наук, профессор. Специалист в области адсорбции. E-mail: mbalekhina@yandex.ru.

Рысев Антон Петрович — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, студент 6 курса. E-mail: zuril@inbox.ru

Садыков Тахир Фарходович — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, аспирант. Специализируется в области технологии катализаторов. E-mail: tohirjon_sodiqov@mail.ru.

Федорова Светлана Николаевна — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ведущий инженер. Специалист в области аналитической химии. E-mail: mushik2@yandex.ru.