

Уперше визначені та встановлені термічні та кінетичні параметри процесів термічної обробки синтетичних аніонних глин, які забезпечують неможливість переходу сорбованих речовин у рідинну фазу за рахунок створення шпінелей. Визначена зона безпечно поховання слоїстих подвійних гідроксидів с сорбованими забруднюючими речовинами

Ключові слова: синтетичні аніонні глини, сорбція, шпінелі, термічні дослідження

Впервые определены и установлены термические и кинетические параметры процесса термической обработки синтетических анионных глин, обеспечивающие предотвращение перехода сорбированных веществ в жидкую фазу за счет образования шпинелей. Определена зона безопасного захоронения слоистых двойных гидроксидов с сорбированными загрязняющими веществами

Ключевые слова: синтетические анионные глины, сорбция, шпинели, термические исследования

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕСОРБЦИИ С ПРОКАЛЁННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНИОННЫХ ГЛИН

Э. О. Бутенко

Кандидат технических наук, научный сотрудник*

E-mail: butenkoeo@rambler.ru

А. Е. Капустин

Доктор химических наук, зав. кафедрой*

E-mail: kapustin_a_e@pstu.edu

*Кафедра химии

Приазовский государственный

технический университет

ул. Университетская, 7, г. Мариуполь, Украина, 87500

1. Введение

Анионные глины находят применение как сорбенты. Особенно эффективно их использование в качестве сорбентов органических соединений из жидкой фазы. Разработка эффективных способов регулирования процессов активации и модификации минеральных сорбентов с целью повышения степени очистки сточных вод имеет важное теоретическое и прикладное значение.

Как для сорбентов, поглощающих загрязняющие вещества в результате физической сорбции, так и для ионообменников, возможно протекание процесса обратной десорбции токсических компонентов после их захоронения [1]. Для предотвращения процесса обратной десорбции отработанные анионные глины термически обрабатывают при высоких температурах, что приводит к образованию шпинельных структур.

Считается общепринятым, что структура слоистых двойных гидроксидов, отожженных при температурах ниже 500 °С, полностью восстанавливается при взаимодействии с водой [2]. При температурах отжига сорбентов выше 600 °С процесс адсорбции необратим, гидроксидная структура не восстанавливается, процесс десорбции адсорбированных компонентов в окружающую среду не происходит.

2. Цель работы

Целью нашей работы было установление режимов термообработки анионных глин, содержащих адсорбированные хромат-ионы, для предотвращения процессов десорбции ионов токсических компонентов при утилизации отработанного сорбента.

Анионные глины представляют собой слоистые двойные гидроксиды различного состава.

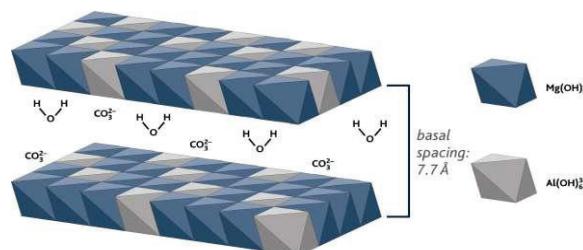
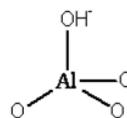
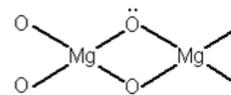


Рис. 1. Структура слоистых двойных гидроксидов

Наличие основных центров Бренstedовского и Льюисовского типов делает возможным протекание процесса анионного обмена во внутреннем пространстве синтетических анионных глин.



Бренстедовский центр



Льюисовский центр

Процесс анионного обмена является равновесным; смещение равновесия определяется концентрациями анионов и селективностью сорбентов к определенным анионам, условиями протекания процесса, прежде всего pH [3].

Наши исследования посвящены изучению процессов сорбции веществ, принадлежащих к различным классам синтетических анионных глин различного состава, а также определены термические и кинетические параметры процесса термической обработки слоистых двойных гидроксидов, обеспечивающие предот-

вращение перехода сорбированных веществ в жидкую фазу за счет образования шпинелеобразных структур.

Синтезы синтетических анионных глин проводили методом соосаждения. Полученные сорбенты имели следующие характеристики (табл. 1).

Таблица 1

Основные характеристики изученных сорбентов

Mg/Mg+Al, моль/моль	0,52	0,72	0,81	0,86
d, Å	3,038	3,036	3,045	3,058
c, Å	22,62	22,67	22,81	23,40
Удельная поверхность, м ² /г	250	200	192	180
Объем пор, мл/г	0,5	0,2	0,2	0,2
Кислотность, мэкв/г	0,41	0,32	0,21	0,06
Основность, мэкв/г	0,73	0,54	0,63	0,85
E _{дин.} мэкв/г	0,075	0,081	0,041	0,036
E _{стат.} мэкв/г	0,38	0,41	0,10	0,08

Значения удельной поверхности и межплоскостного расстояния позволяют оценить вещества с точки зрения их эффективности и пригодности в качестве сорбентов.

Мольное отношение катионов в анионных глинах оказывает критическое влияние на основность сорбентов [4]. Зависимость числа основных и кислотных центров на поверхности от степени изоморфного замещения показано в табл. 2.

Таблица 2

Кислотно-основные свойства анионных глин

Mg/(Mg+Al), моль/моль	Кислотность, мэкв/г	Основность, мэкв/г
0,52	0,41	0,73
0,72	0,32	0,54
0,81	0,21	0,63
0,86	0,06	0,85

При термическом воздействии при температурах выше 500 °С происходит необратимая дегидратация с образованием шпинелеобразных структур. Это особенность анионных глин исключительно важна для их использования в качестве адсорбентов токсичных анионов. Термическая обработка позволяет связывать их в нерастворимые соединения и захоранивать, не опасаясь обратного процесса десорбции под действием внешних условий.

Высокая эффективность данных сорбентов определяется возможностью изменения структуры в широком диапазоне и наличием активных центров, участвующих в реакциях ионного обмена [5].

3. Экспериментальная часть

Анионные глины готовили по следующей методике [6]. Раствор солей металлов Al(NO₃)₃ и Mg(NO₃)₂ с концентрациями, близкими к 100 г/л, взятых в стехиометрических соотношениях, при перемешивании вливали в раствор, содержащий примерно двукратный избыток щелочи и карбонатов (конечное значение pH = 8-10). В качестве осадителя применяли растворы NaOH и Na₂CO₃. Присутствие сверхстехиометрического количества гидроксида натрия сильно увеличивает область кристаллизации гидрокарбоната за

счет сокращения области кристаллизации гидроксида алюминия. Время осаждения составляло 24 часа, время кристаллизации при температуре 80 °С составляло 96 часов. Полученные образцы отмывали до отсутствия щелочной реакции и сушили при 120 °С до постоянного веса.

Сорбционные исследования проводили, периодически загружая сорбент в раствор, содержащий поглощаемые анионы, и интенсивно перемешивали в течение 48 часов. Раствор содержал 10-кратный избыток хромат-аниона. Предполагалось, что за указанное время равновесие устанавливается полностью и сорбент поглощает хромат-ионы в количестве, соответствующем полной статической ёмкости. После чего образцы промывали, высушивали, и проводили термообработку в разных режимах.

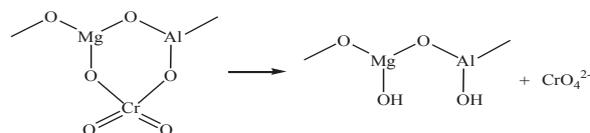
Отжиг проводили в муфельной печи, в которую помещали керамические ёмкости, содержащие точно отмеренное количество сорбента. Скорость нагрева составляла 10 градусов в минуту, максимальная температура составила 1000 °С, максимальное время прокаливания - 48 часов.

Термически обработанные образцы переносили в раствор щелочи и оставляли на 48 часов для установления равновесия. Количество десорбированных анионов определяли спектрофотометрически (КФК-46) с помощью дифенилкарбазида в кислой среде. В результате реакции образуется соединение фиолетового цвета. Измерения проводили при длине волны 540 нм.

Фазовый состав исходного и термически обработанных образцов определяли съемкой дифрактограмм на рентгеновском дифрактометре Siemens D-500 с использованием CoK_α излучения (λ=1.79021).

4. Результаты и обсуждение

При исследовании образцов слоистых двойных гидроксидов, прокаленных при невысоких температурах в течение небольшого времени, охлажденных и затем выдержанных 48 часов в растворе щелочи, было визуально замечено появление желтой окраски раствора, что говорит о протекании обратного процесса десорбции:



Полученные данные о концентрации хроматов, переходящих в раствор, представлены в табл. 3.

Как известно, при образовании шпинелей процесс десорбции прекращается. Представленные результаты говорят о том, что при низких температурах (< 600 °С) процесс образования шпинелей занимает длительное время. Для полного завершения превращения требуется не менее 800 °С, что противоречит результатам, имеющимся в литературе [7-11]. Кроме того, очевидно, что температура прокаливания имеет большее значение, чем время обработки. В образцах, прокаленных при температуре 1000 °С, десорбция хромат-ионов не наблюдалась.

Таблица 3

Концентрация (моль/л) хромат-ионов в растворе в результате протекания процесса десорбции

t, мин	Температура прокаливания					
	150 °C 1h	600 °C 5 min	800 °C 5 min	1000 °C 30 min	1000 °C 30 min	1000 °C 30 min
5	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$0,88 \cdot 10^{-5}$	$0,51 \cdot 10^{-5}$	$0,25 \cdot 10^{-5}$	$0,19 \cdot 10^{-5}$	0
15	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$0,86 \cdot 10^{-5}$	$0,49 \cdot 10^{-5}$	$0,25 \cdot 10^{-5}$	$0,18 \cdot 10^{-5}$	0
30	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$0,81 \cdot 10^{-5}$	$0,42 \cdot 10^{-5}$	$0,24 \cdot 10^{-5}$	$0,18 \cdot 10^{-5}$	0
60	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$0,76 \cdot 10^{-5}$	$0,39 \cdot 10^{-5}$	$0,23 \cdot 10^{-5}$	0	0

Для контроля образующихся при термообработке соединений были проведены рентгеновские исследования образцов.

На рис. 2 приведены дифрактограммы исходного и термически обработанных образцов сорбентов. Согласно результатам рентгенофазового анализа, исходный сорбент состоит преимущественно из $Mg_2Al(OH)_7$ (JCPDS 35-1275), а также содержит небольшое количество $MgAl_2(OH)_8$ (JCPDS 35-1274). В результате отжига при 150 °C в течение 1 часа $Mg_2Al(OH)_7$ продолжает оставаться основной фазой, но его дифракционные линии становятся существенно шире. После отжига при 600 °C в течение 5 мин на дифрактограммах кроме широких линий $Mg_2Al(OH)_7$ появляются дифракционные линии оксида магния MgO (JCPDS 4-0829). На дифрактограммах образцов сорбента, отожженного при 800 °C в течение 5 мин, наряду с дифракционными линиями $Mg_2Al(OH)_7$ и MgO, появляются широкие дифракционные линии шпинели $MgAl_2O_4$ (JCPDS 21-1152). Отжиг при температуре 1000 °C в течение 30 мин приводит к образованию двухфазного образца состава $MgAl_2O_4 + MgO$.

Таким образом, согласно результатам рентгенофазового анализа, образование шпинели $MgAl_2O_4$ в образцах сорбента происходит при отжиге при температуре выше 600 °C, и при 1000 °C сорбент содержит кристаллические фазы шпинели и оксида магния. Эти данные

коррелируют с результатами определения концентрации десорбированных хромат-ионов при использовании сорбентов с разной термической обработкой.

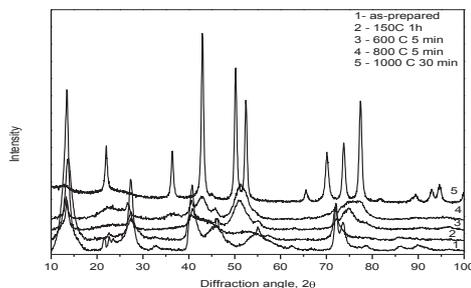


Рис.2. Дифрактограммы исходного и термически обработанного образцов сорбентов

5. Выводы

1. Образцы, прокаленные при температуре 1000 °C, показали отсутствие десорбции хромат-ионов. Длительность отжига отработанных сорбентов при заданной температуре практически не влияет на процесс десорбции хромат-ионов в щелочной среде.

2. Термическая обработка анионных глин, содержащих поглощенные хромат-ионы, при температурах выше 600 °C приводит к образованию шпинелей, что обеспечивает отсутствие процесса десорбции хромат-ионов и может быть использовано для захоронения токсичных компонентов в окружающей среде. Температура прокаливания, необходимая для образования шпинелей и, как следствие, к отсутствию десорбции, составляет свыше 800 °C.

Литература

1. Kozykina, M. Study of carbon fibre sorbents by the method of dynamic sorption [Текст] / M. Kozykina, V. Varshavskii, E. Monastyrskaya // Springer New York. – 1996. – V. 27. – p. 419 – 422.
2. Lyi, N. Factors influencing the hydration of layered double hydroxides (LDHs) and the appearance of an intermediate second staging phase [Текст] / N. Lyi, K. Fujii, K. Okamoto // Applied Clay Science. – 2007. – p. 218-227.
3. Капустин, А.Е. Научные проблемы современной технологии [Текст] / А.Е. Капустин. – 2007. – Т. 16. – с. 267-275; Kapustin A.E. // Scientific problems of modern technology. – 2007. – V. 16. – P. 267-275.
4. Капустин, А.Е. Успехи химии [Текст] / Капустин А.Е. – 1991. – Т. 60. – № 12. – С. 2685-2717;
5. Муханов, И. М. / Известия вузов. Химия и хим. Технология [Текст] / Muhanov I.M., Onuchak L.A., Sokolova E.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. – 2002. – V. 45 (5). – P. 58-62.
6. Bolongini, M. Mg / Al mixed oxides prepared by coprecipitation and sol-gel routes: a comparison of their physico-chemical features and performance in *m*-cresol methylation [Текст] / Bolongini M., Cavani F., Perego C. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2003. – V. 66. – P. 77 – 89.
7. Chizalett, C. Thermodynamic bronsted basicity of clean MgO surface determined by their deportation ability: Role of $Mg^{2+} - O^{2-}$ pairs [Текст] / Chizalett C., Bailly M.L., Gostentin G. // Catalysis Today. – 2006. – V. 116 (2). – P. 196-205.
8. Муханов, И.М. Известия вузов [Текст] / Муханов И.М., Онучак Л.А., Соколова Е.П. // Химия и хим. технология. – 2002. – Т. 45 (5). – С. 58-62.
9. Bolongini, M. Mg/Al mixed oxides prepared by coprecipitation and sol-gel routes: a comparison of their physico-chemical features and performance in *m*-cresol methylation [Текст] / Bolongini M., Cavani F., Perego C. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2003. – V. 66. – P. 77 – 89.
10. Chizalett, C. Thermodynamic bronsted basicity of clean MgO surface determined by their deportation ability: Role of $Mg^{2+} - O^{2-}$ pairs [Текст] / Chizalett C., Bailly M.L., Gostentin G. // Catalysis Today. – 2006. – V. 116 (2). – P. 196-205.
11. Bish, D. Anion-exchange in takovite: applications to other minerals [Текст] / D. Bish // Bulletin de Mineralogia. – 1980. – V. 103. – P. 170 – 175.