

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Фидченко Михаил Михайлович

**Углеродно-минеральные адсорбенты и катализаторы для
очистки сточных вод от ПАВ**

2.6.7. Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д. х. н., профессор
Алехина Марина Борисовна

Москва – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1. Природные глинистые минералы как адсорбенты.....	15
1.2. Шинная крошка. получение и использование.....	20
1.3. Углеродно-минеральные адсорбенты, их получение и свойства.....	23
1.4. Углеродно-минеральные катализаторы для окислительного разложения органических примесей.....	28
1.5. Выводы из аналитического обзора.....	30
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	31
2.1. Характеристика объектов исследования.....	31
2.1.1. Желтая глина Борщевского месторождения Калужской области.....	31
2.1.2. Черная палыгорскитовая глина Калиново-Дашковского месторождения.....	32
2.1.3. Серая палыгорскитовая глина Калиново-Дашковского месторождения.....	32
2.1.4. Шинная крошка.....	33
2.1.5. Неиногенное ПАВ.....	33
2.1.6. Пероксид водорода.....	34
2.1.7. Активный уголь БАУ.....	34
2.1.8. Модельные растворы, содержащие неонол АФ9-10 и пероксид водорода.....	36
2.1.9. Растворы пероксида водорода.....	37
2.1.10. Модельный водный раствор фенола.....	37
2.2. Методики экспериментов.....	38
2.2.1. Методика синтеза образцов УММ.....	38
2.2.2. Методика формования смеси исходных веществ.....	38
2.2.3. Пиролиз гранулированной смеси.....	38
2.2.4. Определение статической обменной емкости образцов.....	42

2.2.5. Определение суммарного объема пор по воде	43
2.2.6. Определение сорбционной емкости по метиленовому голубому..	43
2.2.7. Определение сорбционной емкости по йоду	44
2.2.8. Определение сорбционной емкости по бензолу.....	45
2.2.9. Определение изотерм адсорбции паров воды на УММ эксикаторным методом	45
2.2.10. Определение изотерм адсорбции неона АФ 9-10 на исходной глине и УММ.....	47
2.2.11. Определение остаточного содержания фенола в водных растворах	48
2.2.12. Йодометрическое определение концентрации пероксида водорода в водном растворе	49
2.2.13. Исследование разложения пероксида водорода в присутствии УММ в статических условиях	49
2.2.14. Определение каталитической активности УММ в динамических условиях.....	50
2.2.14.1. Приготовление модельного раствора для окисления НПАВ.....	50
2.2.14.2. Определение каталитической активности УММ в динамических условиях	51
2.2.15. Модифицирование УММ ионами железа(II)	53
2.2.16. Определение содержания железа в растворах	53
2.2.17. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ.....	55
2.2.18. Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота при 77 К.....	56
2.2.19. Методика проведения рентгенофазового анализа образцов УММ.....	56
2.2.20. Термопрограммируемая десорбция аммиака.....	57
2.2.21. Определение значений ζ -потенциала коллоидных систем на основе УММ	58
2.2.22. Термогравиметрический анализ.....	58
2.2.23. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	59
2.2.24. Планирование эксперимента. План Плакетта – Бермана.....	60
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	63

3.1. Выбор природной глины для синтеза умм.....	63
3.1.1. Определение физико-химических и адсорбционных свойств УММ.....	63
3.1.2. Каталитические свойства полученных образцов УММ.....	67
3.2. Синтез образцов УММ на основе Борщевской желтой глины.....	70
3.2.1. Элементный анализ.....	70
3.2.2. Исследования текстуры образцов методом низкотемпературной адсорбции азота.....	72
3.2.3. Рентгенофазовый анализ.....	75
3.2.4. Определение значений ζ -потенциала поверхности образцов УММ.....	78
3.3. Адсорбционные свойства полученных УММ.....	79
3.3.1. Адсорбция паров воды на УММ.....	79
3.3.2. Термогравиметрический анализ образцов УММ.....	88
3.3.3. Изотермы адсорбции неионогенного ПАВ неонол АФ 9-10 на УММ при 20 °С.....	89
3.4. Каталитические свойства УММ.....	93
3.4.1. Определение общей поверхностной кислотности исходной глины и образцов УММ методом термопрограммируемой десорбции аммиака.....	93
3.4.2. Определение каталитической активности УММ в реакции разложения пероксида водорода.....	95
3.4.3. Окисление НП АВ в неподвижном слое УММ.....	98
3.4.4. Окисление нпав в динамических условиях в неподвижном слое УММ.....	101
3.4.5. Окислительное разложение фенола.....	108
3.4.6. Влияние скорости нагревания и продолжительности выдержки УММ при пиролизе на их каталитические свойства.....	109
3.5. Оптимизация процесса синтеза УММ методом планирования эксперимента.....	111
3.5.1. Оптимальные условия синтеза УММ, предназначенных для адсорбции НП АВ из водных растворов.....	111

3.5.2. Оптимальные условия синтеза УММ, предназначенных для разложения пероксида водорода.....	114
3.6. Модифицирование УММ ионами железа.....	116
3.6.1. Разложение пероксида водорода в присутствии УММ, модифицированных ионами Fe(II).....	116
3.6.2. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	118
4. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	123
4.1. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема производства УММ.....	123
4.2. Техничко-экономическая оценка продукта.....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	130
Приложение 1. Расчет относительной погрешности измерений.....	148
Приложение 2. Дериватограммы УММ.....	150
Приложение 3. Энергодисперсионные спектры образцов УММ.....	152
Приложение 4. Значения ζ -потенциала коллоидных систем УММ.....	154
Приложение 5. Акт о внедрении.....	155

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Одной из наиболее актуальных проблем охраны окружающей среды является очистка промышленных сточных вод от токсичных органических соединений, в том числе поверхностно-активных веществ (ПАВ). Производство ПАВ является одним из крупнотоннажных направлений нефтехимической промышленности. Большая часть производимых ПАВ используется в составе моющих средств, в производстве тканей и изделий на основе синтетических и природных волокон. К крупным потребителям ПАВ относятся нефтяная, химическая промышленность, промышленность строительных материалов и ряд других [1].

В промышленных производствах сточные воды обычно очищают перед сбросом, но при бытовом использовании ПАВ – удаляют в канализацию без очистки. Но даже маленькие концентрации ПАВ при попадании в природные водоемы могут оказывать негативное влияние на живые организмы в водоеме из-за нарушения его кислородного обмена.

Наряду с этим, находясь в воде, ПАВ при определенных температурах могут образовывать мицеллы, с которыми способны солубилизоваться другие вредные вещества, что способствует их распространению с водой и еще сильнее затрудняет процесс ее очистки.

Существует довольно много методов очистки воды от ПАВ. Одним из наиболее эффективных среди них является деструктивный метод, однако при его использовании нужно учитывать, что продукты деструкции не должны быть более вредными для окружающей среды, чем исходные вещества. На практике применяют сопряженные методы: грубой начальной и следующей за ней более глубокой доочистки.

Катионоактивные или неионогенные ПАВ - вещества устойчивые к биологическому разложению. Для их глубокой деструкции целесообразно

использовать сильные окислители. Среди них предпочтителен выбор веществ, безопасных для окружающей среды. В последнее время в роли таковых выступают озон и пероксид водорода. Они обладают высокой окислительной способностью, просты в использовании и не образуют загрязняющих веществ при разложении. Однако озон более энергоемкий и дорогой продукт, поэтому его наиболее часто используют для очистки относительно низкоконцентрированных стоков. Процесс, в котором в качестве окислителя используется пероксид водорода, активно исследуется как один из альтернативных вариантов очистки сточных вод со средней и относительно высокой концентрацией общего органического углерода [2]. При использовании пероксида водорода легко обеспечить необходимую концентрацию в воде этого окислителя простым смешением его раствора с водой.

Помимо окислительных, эффективны сорбционные методы очистки сточных вод. При этом наряду с традиционными видами сорбентов, таких как активированные угли (АУ) часто используют науглероженные материалы, полученные из более дешевого сырья и даже отходов производства. Для очистки стоков все большее применение находят отходы агропромышленного комплекса – солома злаковых культур, шелуха гречихи, риса, лузга подсолнечника, свекловичный жом, скорлупа арахиса и другие их разновидности [2]. Они же служат в качестве основы для получения сорбентов наряду с целлюлозосодержащими материалами в виде отходов деревообрабатывающих производств, к которым относят срезки, стружки, опилки, щепу, древесную кору и др.

Утилизация изношенных автопокрышек — большая проблема для экологии всего мира. Исследуются возможности использования отходов химической утилизации автомобильных шин в качестве сырья для получения углеродных сорбентов.

Существует много видов доступного сырья, из которого различными методами изготавливают широкую гамму углеродно-минеральных

сорбентов. Практический интерес представляет, в частности, оценка возможности и целесообразности производства углеродно-минеральных сорбентов ПАВ и катализаторов окислительного разложения ПАВ пероксидом водорода на базе дешевых компонентов в виде шинной крошки и природной глины.

Степень разработанности темы исследования.

Проблема получения углеродно-минеральных адсорбентов и катализаторов для очистки воды от органических примесей, на основе природных алюмосиликатов, модифицированных углеродом, нашла своё отражение в ряде работ отечественных и зарубежных авторов: Мухин В.М., Клушин В.Н., Алыков Н.М., Ковалев В.В., Грошев И.И., Гурьянов В.В., Дворецкий Г.В., Киреев С.Г., Peng K., Yang H., Zelaya Soulé M.E., Wei J. и другие. Авторами были разработаны углеродно-минеральные адсорбенты и катализаторы на основе смеси цеолитов с АУ, растительного сырья и др.[2,3,4]. Но, как следует из аналитического обзора литературы, крайне малочисленны работы (например, [5]), посвященные получению углеродно-минеральных материалов из техногенных отходов, проблема утилизации которых носит как экономический, так и экологический характер.

Несмотря на большое количество работ в области исследований и разработки углеродно-минеральных адсорбентов и катализаторов, доминирующую позицию в процессах очистки сточных вод занимают АУ, производство которых в настоящее время в РФ недостаточно для покрытия всех потребностей. Поэтому проблема создания дополнительного класса адсорбентов и катализаторов на основе дешевого сырья и техногенных отходов является актуальной.

Цели и задачи работы.

Цель настоящей работы - это обоснование выбора сырьевых компонентов и условий синтеза углеродно-минеральных материалов (на основе природной глины и шинной крошки); исследование их свойств, характеризующих их возможности как адсорбентов для удаления ПАВ из

сточных вод, а также катализаторов для окислительного разложения ПАВ пероксидом водорода.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- выбор сырья для получения углеродно-минеральных материалов (УММ), для использования в качестве адсорбентов и катализаторов;
- обоснование рациональных условий модифицирования природных глин углеродом из шинной крошки: соотношение глина: модификатор, температура пиролиза, скорость нагрева, продолжительность выдержки при конечной температуре, добавки железа;
- оценка кристалличности, текстурных характеристик и адсорбционных свойств полученных УММ по ряду адсорбтивов (парам воды, бензолу, НПAB);
- оценка каталитических свойств полученных материалов: определение кислотных центров поверхности, валентного состояния железа на поверхности глины и УММ, эффективности разложения НПAB в водных растворах пероксидом водорода;
- разработка технологической схемы получения УММ и ориентировочного технико-экономического обоснования.

Научная новизна.

1. На основе исследования характеристик глин ряда месторождений Калужской области (желтая монтмориллонитовая глина Борщевского месторождения, серая и черная палыгорскитовые глины Калиново-Дашковского месторождения) установлено преимущество монтмориллонитовой глины Борщевского месторождения, обладающей наилучшими характеристиками пористой структуры и содержащей около 8 мас. % железа, для использования в адсорбционных и каталитических процессах очистки сточных вод от органических соединений.

2. Установлено рациональное соотношение компонентов сырья (природная глина Борщевского месторождения: шинная крошка = 75:25),

обеспечивающее наилучшие адсорбционные и каталитические характеристики полученного углеродно-минерального материала.

3. Изучено влияние температуры пиролиза образцов УММ на основе глины Борщевского месторождения на их физико-химические свойства: текстурные характеристики, кристалличность, значения ζ -потенциала коллоидных систем УММ и адсорбционные свойства по парам воды и неионогенному ПАВ. Показано, что наилучшим адсорбентом НПАВ (на примере неонола АФ 9-10), не уступающим в области низких концентраций органического субстрата в водных растворах промышленным микропористым активированным углям, является УММ, пиролизованный при 650 °С. Максимальные сорбционные характеристики образца УММ-650 вызваны оптимальным соотношением параметров пор получаемого материала и его кристалличностью.

4. Изучено влияние температуры пиролиза образцов УММ на основе Борщевской глины на суммарное количество кислотных центров поверхности и каталитические свойства в реакциях разложения пероксида водорода и окислительного разложения НПАВ (неонола АФ 9-10) пероксидом водорода. Выявлено, что наилучшими каталитическими свойствами обладали образцы УММ, пиролизованные в диапазоне 650-750 °С. Степень разложения пероксида водорода в условиях эксперимента составила 70-80 %, степень окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода составила 80 %.

5. Методом планирования эксперимента оптимизированы условия получения УММ для адсорбционной очистки воды от НПАВ (на примере неонола АФ 9-10): соотношение глина/шинная крошка 75/25, температура пиролиза 650°С, среда – азот.

6. Методом планирования эксперимента оптимизированы условия синтеза УММ для получения катализатора окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода: соотношение глина/шинная крошка 75/25,

температура пиролиза 750°C , среда – воздух с ограниченным содержанием O_2 .

Теоретическая и практическая значимость работы.

Разработан метод получения углеродно-минерального материала из доступного природного и техногенного сырья (природной монтмориллонитовой глины и шиной крошки) с использованием стандартных, простых технологических операций, что обеспечивает возможность масштабирования производства.

Разработанный УММ пригоден для использования как в качестве адсорбента НПАВ из водных растворов, так и катализатора окислительного разложения НПАВ пероксидом водорода.

Предложена аппаратурно-технологическая схема реализации разработанной технологии и выполнено её ориентировочное технико-экономическое обоснование.

Предложенный метод получения углеродно-минеральных материалов является одним из возможных способов переработки резино-технических изделий с получением качественных и недорогих адсорбентов и катализаторов, не уступающих современным разработкам в этой области.

Методология и методы исследования.

Применялись общепринятые в исследовательской практике методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентный анализ (РфЛА), низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, термопрограммируемая десорбция аммиака, термогравиметрический анализ (ТГА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), а также адсорбционные измерения и каталитическое окисление НПАВ в водных растворах пероксидом водорода с помощью стандартных методик современного инструментального анализа.

Положения, выносимые на защиту.

1. Целесообразность использования природных алюмосиликатов и шинной крошки, как сырья для синтеза углеродно-минерального адсорбента и катализатора для очистки сточных вод от органических примесей.

2. Методика получения УММ на основе природной монтмориллонитовой глины и шинной крошки.

3. Экспериментальные данные по изменению физико-химических свойств УММ в зависимости от температуры пиролиза гранулированной смеси исходных материалов.

4. Экспериментальные результаты изучения адсорбционных свойств УММ по отношению к ряду адсорбтивов (пары воды, бензола, НПАВ из водных растворов).

5. Результаты по каталитическому разложению H_2O_2 и окислительной деструкции НПАВ пероксидом водорода с использованием УММ, статическим и динамическим методами.

6. Оптимизация условий синтеза УММ для адсорбционной очистки воды от НПАВ методом планирования эксперимента.

7. Оптимизация условий синтеза углеродно-минерального катализатора окислительной деструкции НПАВ пероксидом водорода методом планирования эксперимента.

8. Экспериментальные результаты по модифицированию УММ ионами Fe^{2+} .

9. Аппаратурно-технологическая схема реализации разработанной технологии и её ориентировочное технико-экономическое обоснование.

Степень достоверности результатов.

Достоверность результатов, полученных в ходе проведённой работы, подтверждается использованием современных методов проведения исследований, воспроизводимостью полученных результатов. Результаты и выводы научной работы не противоречат результатам, представленным в независимых источниках по рассматриваемой тематике.

Апробация результатов.

Результаты работы докладывались на VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», Пермь, Россия, 21-24 мая 2019, XVI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», ИМЕТ РАН, Москва, Россия, 1-4 октября 2019, XXXIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии, Москва, РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, 6-11 ноября 2019, II международном симпозиуме «INNOVATIONS IN LIFE SCIENCES», г., Белгород, Россия, 19-20 мая 2020, XVI Международном конгрессе по химии и химической технологии (МКХТ-2020), Москва, РХТУ имени Д.И. Менделеева, Россия, 26-29 октября 2020, V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», Иваново, «Серебряный плес», Россия, 30 июня - 2 июля 2021, XVII Международном конгрессе по химии и химической технологии «МКХТ-2021», Москва, Россия, 26-29 октября 2021; Всероссийском симпозиуме с международным участием «Адсорбенты и промышленные адсорбционные процессы в XXI веке», посвященном 100-летию Н.В. Кельцева, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 7 декабря 2021; VI Всероссийском научном симпозиуме «Физикохимия поверхностных явлений и адсорбции» Ивановская обл., Плес, Россия, 1-3 июля 2022; IV Байкальском материаловедческом форуме, Улан-удэ, Россия, 1-7 июля 2022; VII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 50-летию академической науки на Урале, Пермь, Россия, 5-9 сентября 2022.

Личный вклад автора.

Автор принимал участие в постановке задач и разработке плана научно-исследовательской работы. Непосредственно участвовал во всех экспериментальных измерениях, интерпретации и обсуждении полученных

данных, подготовке статей для публикации, представлял результаты аспирантской работы на международных и российских конференциях.

Публикации.

По научным результатам диссертации было опубликовано 13 работ, из них три в журналах, индексируемых в международных реферативных базах: Scopus, Web of science, 10 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Ладн.

Структура и объём работы.

Диссертационная работа изложена на 156 страницах печатного текста, состоит из введения, четырех глав, включающих 50 рисунков и 38 таблиц, заключения, списка литературы, 5 приложений. Список литературы содержит 144 наименований работ российских и зарубежных авторов.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Природные глинистые минералы как адсорбенты

В качестве адсорбентов для очистки жидких сред широко используются глинистые минералы, в частности, бентониты. Бентонит — природный глинистый минерал, гидроалюмосиликат, имеет слоистую пористую структуру и обладает свойством разбухать в воде [6]. В СССР велись разработки некоторых крупных месторождений бентонита, таких как: месторождение в Черкасской области, на Кавказе и в Казахстане. С Крымского кила начиналось изучение и освоение месторождений отечественных бентонитов. Крымский кил служил эталоном для сравнения с глинами других регионов СССР. В основе бентонита лежит монтмориллонит, который после модификации используют в пищевой, фармакологической, косметической, нефтегазовой и строительной отрасли [7].

В работе [8] изучены сорбционные свойства глин по отношению к красителям (метиленовый голубой и конго красный). Как свидетельствуют результаты исследований, у всех образцов донбасских глин разных месторождений величина сорбционной емкости составляет 50–60 % от таковой у активных углей.

Авторами работы [9,10] оценено использование природных глин в промышленной очистке сточных вод от органических примесей. В работе [9] рассмотрены также гидрофобизированные и модифицированные бентониты.

Для проведения гидрофобизации поверхности бентонита можно использовать разные химические вещества, например: поверхностно-активные вещества (ПАВ), углеродные соединения, сланцы, амины, карбамид, аммониевые соединения и др. [9]. Вся сложность заключается в многостадийности модифицирования, а концентрации модифицирующих веществ обычно довольно малы. На первой стадии осуществляется сушка и

вакуумная обработка бентонита для достижения десорбции молекул воды из пористой структуры глинистого материала. Следующая стадия – гидрофобизация в присутствии катализатора, заключающаяся в нанесении гидрофобизирующего агента и его закреплении на поверхности глинистого материала при повышении температуры. Последняя стадия – охлаждение без доступа влаги. В результате цена модифицированного продукта может быть существенно выше цены исходного (гидрофильного) минерала, а сорбционная емкость его по нефтепродуктам не всегда значительно превышает емкость исходной глины. Тем не менее, по мнению авторов [9,10] бентониты с гидрофобизированной поверхностью более устойчивы к климатическим факторам, поэтому их можно применять на участках с нестабильными и меняющимися климатическими условиями. Но одно из их главных преимуществ – способность сбора проливов нефти с поверхности водоемов, гидрофобизированные гранулы адсорбента способны оставаться на поверхности водоемов и сорбировать плавучие нефтепродукты.

Сорбционные свойства глинистых минералов в основном зависят от кристаллической структуры, сформированной в процессе образования пород, удельной поверхности минералов и особенностей их строения. Практический интерес представляет, в частности, определение сорбционных свойств черной глины, являющейся активным адсорбентом, имеющим в своем составе большое количество углерода и палыгорскит [11]. Глины на основе монтмориллонита и палыгорскита обладают природными свойствами адсорбентов, а также хороших связующих материалов, стабилизаторов и суспензаторов [12-14].

Авторами работы [15] было предложено использовать сочетание адсорбции и коагуляции с добавками небольших доз флокулянтов для обеспечения эффекта очистки сточных вод от ПАВ и взвешенных веществ и снижения затрат. Для опытов использовали природную монтмориллонитовую глину Асканского месторождения (Грузия). Добавка глины играла не только роль эффективного адсорбента, но и утяжелителя

осадка коагулянта. Авторы показали, что коагуляция с добавками Асканской бентонитовой глины может быть с успехом применена для предварительной очистки сточных вод прачечных предприятий и производств моющих средств. Образующийся осадок, содержащий железо, рекомендовано утилизировать в технологии углеродминеральных адсорбентов-катализаторов для процессов окислительной деструкции органических загрязнений пероксидом водорода.

Палыгорскит имеет слоисто-ленточную структуру, в основе которой сдвоенные кремнекислородные цепочки. Два тетраэдра кремнекислородных элементов повернуты друг к другу своими вершинами и образуют подобие лент с помощью катионов Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , которые в свою очередь имеют октаэдрическую координацию. Таким образом, в структуре образуются промежутки, незаполненные атомами, как в структуре цеолита. Поперечное сечение этих лент имеет талькоподобную структуру, по ширине ограниченную сдвоенной кремнекислородной цепочкой. Происхождение палыгорскита связано с перемещением пород от прибрежно-морских к лагунным, во время аридного климата. Сорбционные свойства палыгорскита являются следствием его структуры, а именно наличием, сформированного из волокнистых и игольчатых образований, пористого пространства [11]. На рисунке 1 представлена структура палыгорскитовых глин.

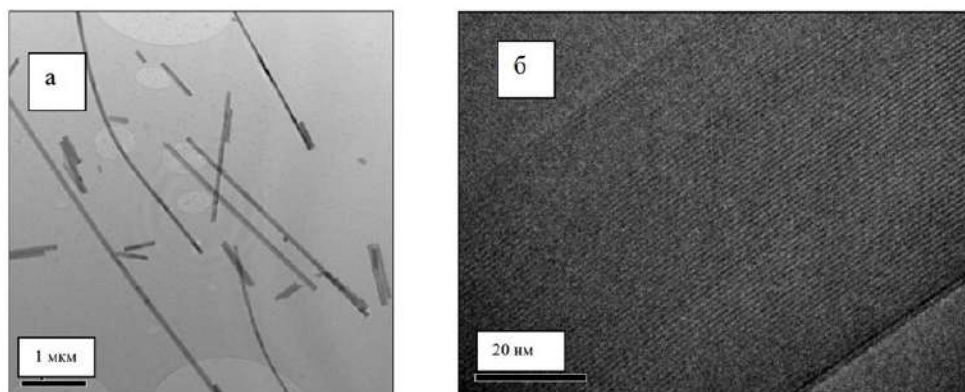


Рисунок 1 – Палыгорскитовая глина месторождения Мутник:
а – волокнисто-игольчатая структура; б – кристаллическая структура минерала [16]

Строение палыгорскита спутанно-волокнистое. Макроскопическая структура обычно представляет из себя кожистые или чешуйчатые образования, местами напоминающие вату, а в пористых пространствах даже имеющие паутиноподобные волокна. Как видно из рисунка 1, структура глины довольно своеобразная, из-за чего минералы этой группы занимают промежуточное положение между силикатами слоистого и ленточного строения.

Монтмориллонит, в свою очередь, представляет собой выветренные алюмосиликаты. Во многих почвах монтмориллонит является одним из главных минералов, а также компонентом бентонита; он обнаруживается во многих осадочных породах (образуется в процессе выветривания вулканических пород). Монтмориллонит получил широкое применение благодаря своим адсорбционным свойствам, он используется в текстильной, бумажной, нефтяной, мыловаренной и строительной промышленности, как компонент приготовления смесей. Расширяющуюся (сильно набухающую в воде) слоистую структуру монтмориллонита иллюстрируют фото на рисунке 2

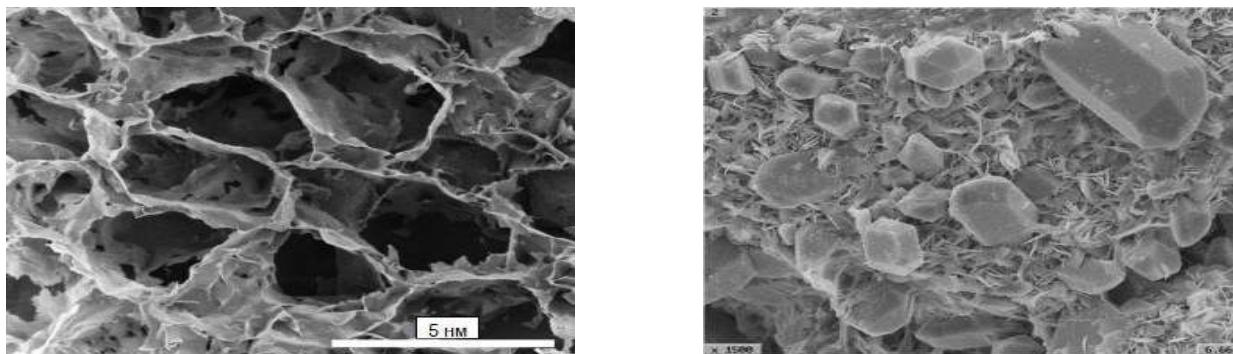


Рисунок 2 – Фото структуры монтмориллонитовой глины (РЭМ) [17]

Бентонит в минеральном соотношении состоит на 70 % из монтмориллонита, а из примесей содержит гидрослюда и смешаннослойные минералы [18]. Бентонитовые глины обладают молекулярно-ситовыми и ионообменными свойствами, то есть способны сорбировать не только известные загрязняющие вещества (ионы тяжелых металлов, органические примеси, пестициды, радиоактивные элементы), но и патогенные

микроорганизмы, бактерии и вирусы. Благодаря наличию данных способностей, каркасные и слоистые алюмосиликаты считаются перспективным сырьем для разработки адсорбентов нового поколения для очистки сточных вод.

В работе [19] предложен способ производства сорбционного материала, способного очищать воду от соединений марганца. В основе этого сорбента лежит фильтр марки ОДМ-2Ф, который изготавливается из опоки, модифицированной углеродом. Опока представляет собой плотную горную породу, имеет химический состав, включающий около 80 % SiO_2 и 7 % Al_2O_3 (остальное - оксиды кальция, магния, железа) [19]. В колонку с решетчатым дном загружали 150 см^3 зерен ОДМ-2Ф размером около 1,0 мм и заливали раствором MnCl_2 . Раствор с гранулами оставляли на 1 ч для пропитки, затем сливали избыток раствора MnCl_2 . Через слой гранул прогоняли раствор KMnO_4 . Затем давали стечь остаточному раствору KMnO_4 по стенкам колонны, после чего слой сорбента-катализатора прямо в колонне промывали дистиллятом от остатков KMnO_4 и избытка MnO_2 до полного отсутствия в фильтрате соединений марганца. Согласно [19], изменяя концентрацию раствора MnCl_2 и изменяя количество промывок этим раствором адсорбента, возможно изготовить дешевый катализатор с массовым содержанием Mn 1,5 %. Полученный материал может быть использован и для очистки сточных вод от органических соединений [19].

В патенте [20] предложен способ получения сорбционного материала для очистки воды от ионов металлов, заключающийся в промывании глинистых материалов водой для предварительного удаления примесей и мелкодисперсных частиц пыли. Подготовленный материал выдерживался в 1 %-ном растворе MnCl_2 , при величине pH 8,5. После обработки раствором MnCl_2 его сливали, и погружали образец в раствор 2 %-ного MnCl_2 , в котором материал выдерживался в течении 5 ч. Последней операцией являлась обработка материала раствором сульфита натрия. В итоге на поверхности адсорбента образуется тонкий слой из оксидов марганца с

различным массовым отношением от 5 до 1,3 [20]. Полученный сорбционный материал может быть использован для очистки сточных вод от органических примесей.

К сожалению, у подобных гранулированных адсорбентов, модифицированных металлами есть серьезный недостаток: они обладают небольшой механической прочностью, из-за чего в процессе эксплуатации возникает высокий риск разрушения при истирании. Помимо этого скорость процесса очистки невелика, поэтому необходимо работать с большими объемами при относительно небольших скоростях подачи потока жидкости [21].

Таким образом, изложенная информация позволяет констатировать широкий спектр использования природных глин, в частности, в качестве адсорбентов и ионообменников для очистки различных объектов, катализаторов окислительного разложения органических веществ в сточных водах и т.д.

1.2. Шинная крошка. получение и использование

Проблема утилизации отходов резины до сих пор остается весьма актуальной. В РФ ежегодно выбрасывается около 2 млн. тонн шин [22,23]. Резино-технические изделия (РТИ) могут выделять в окружающую среду токсичные вещества, что может привести к печальным последствиям для окружающего мира, поэтому складирование и захоронение являются небезопасными решениями данной проблемы [24].

После утраты резиновыми изделиями их пригодности к эксплуатации полимерный материал не претерпевает особых изменений своих свойств и качеств, что не исключает возможности повторного использования переработанных резинотехнических изделий. Наиболее перспективными являются способы по переработке отходов РТИ с использованием измельчения. Это обусловлено тем, что химические методы приводят к

деструкции полимерной основы. Но это приводит к потере сырья для потенциального продукта [25]. На основе изношенных шин может быть получен сорбент для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды [26].

Существует множество методов измельчения резины, в зависимости от температуры их можно разделить на два раздела: криогенное измельчение и измельчение при положительной температуре. Криогенное измельчение - довольно перспективный метод, с помощью него можно получать тонкодисперсные порошки из резин при относительно малых энергозатратах на процесс измельчения. Но, к сожалению, хладагенты обладают высокой стоимостью, что является значительным недостатком такого метода измельчения.

В работе [27] авторы получали адсорбент на основе переработанной шинной крошки для извлечения красителей и тетрациклина из водных растворов.

В работе [28] авторы описывали процесс производства шинного регенерата. Смесь шинной крошки и текстильного волокна непрерывно подавали в двухчервячный смеситель, в котором происходило смешивание в среднем около 6-7 мин. На выходе продукт сушили при температуре 190°C, а затем осуществляли охлаждение корпуса смесителя проточной водой. Регенерату придавали товарный вид с массой рулона 75 кг и толщиной около 25 мм.

В работе [29] предложен способ переработки РТИ для использования в качестве добавки в дорожное полотно. Резиновая крошка с фракцией частиц около 6 мм подается в спиральный реактор термолиза. В реакторе в его прямоточном участке вместе с сырьем циркулирует газ, который извлекает из реактора выделившиеся газообразные продукты термолиза из резиновой крошки. На выходе происходит разделение, парогазовая смесь уходит через фильтр на очистку, а резиновый порошок (технический углерод) отправляется в аналогичный реактор на извлечение адсорбированных углеводородов. Десорбцию проводят при температуре до 500 °С.

Технический углерод - целевой продукт, собирается в накопительную емкость, после извлечения из реактора. Технический углерод может быть использован в различных отраслях промышленности, например: в металлургии, полимерной, резинотехнической, лакокрасочной и даже для производства покрышек для машин. Вторичным продуктом такого производства может являться синтетическая нефть - маловязкая смесь жидких углеводородов, застывающая при температуре $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ [29].

В работе [30] исследовались сорбционные свойства пиролизованной измельченной резиновой крошки для использования ее в качестве адсорбента в процессах очистки сточных вод от фенолов, результаты исследования представлены в таблице 1. Также, для сравнения, в таблице представлены результаты адсорбции фенола на разных активированных углях [31].

Таблица 1 – Адсорбция фенола из водного раствора при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ на пиролизованной шинной крошке и АУ

Образец адсорбента	$C_{\text{ост}}$, мг/л	Γ , мг/г	Степень извлечения, %
Пиролизованная шинная крошка	16,4	0,36	18
АГ-3	17,6	0,65	12
Пиролизованные опилки сосны + тяжелая смола полукоксования	18,9	0,49	5
БАУ-А	10,9	2,6	45
Пиролизованные опилки сосны	0,2	4,16	99

Здесь $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация фенола после адсорбции, Γ – величина избыточной адсорбции, мг/г.

В работе [32] исследовались текстурные характеристики адсорбента на основе пиролизованной шинной крошки, результаты представлены в таблице 2 вместе с характеристиками АУ [33,34].

Таблица 2 – Сравнительные характеристики АУ и пиролизованной шинной крошки

Адсорбент	Объем микропор, см ³ /г	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г
Пиролизованная шинная крошка	0,25-0,30	600-700
АУТ-МИ	0,47	1035
ОУ-А	0,39	920
БАУ-А	0,37	480
ФАС-Э	0,75	880
СКД-515	0,43	560

Таким образом, подвергая шинную крошку пиролизу с последующей технологической обработкой образующихся полупродуктов, можно получить адсорбенты, не уступающие по характеристикам активным углям.

Также шинную крошку можно использовать в качестве гидрофобизатора минеральных адсорбентов [35].

1.3. Углеродно-минеральные адсорбенты, их получение и свойства

Одним из способов очистки сточных, ливневых и других вод, загрязненных органическими примесями, является использование углеродно-минеральных адсорбентов [36-39].

Свойства углеродно-минеральных адсорбентов зависят от природы модифицирующего вещества, его строения, наличия функциональных групп, придающих поверхности модифицированного образца избирательность к определенным веществам, которые нужно выделить из смесей [37-40], что позволяет достичь высоких показателей в зависимости от области применения. К примеру, адсорбент марки «С-Верад», на основе природного минерала, с гидрофобной поверхностью, который может обеспечить степень очистки воды от нефтепродуктов 96-98 % [41]. Подобные материалы

получают из отходов процесса бурения скважин, одним из примеров является материал, состоящий из отработанного бурового раствора, предварительно нейтрализованного фосфорной кислотой и пиролизованного при температуре 500°C [42].

Углеродно-минеральные материалы возможно использовать для очистки сточных вод от органических примесей. Например, изучено использование углеродно-минерального адсорбента на основе алюмосиликатов, модифицированных углеродом, для удаления фенола из водных растворов [42]. Полученный адсорбент имел показатели адсорбционной емкости по фенолу 273 мг/г, по нефтепродуктам 310 мг/г. При этом, адсорбционная емкость промышленного угля марки БАУ-А по фенолу и нефтепродуктам составляет, соответственно 20 мг/г и 85 мг/г [43], что свидетельствует о потенциальной эффективности углеродно-минеральных материалов.

Авторами работы [44] предложено использовать в качестве адсорбента для очистки воды от органических примесей адсорбент, полученный из отходов сахарного тростника. Путем термической обработки были изготовлены два вида адсорбционно-активного материала: карбонизат багассы, КБ и карбонизат багассы химически активированный, КБ-ХА. Химическая активация проводилась 1М раствором КОН. Пиролиз осуществлялся при температуре 750°C. Емкости по фенолу для образцов в сравнении с синтетическим мезопористым адсорбентом ТС-1 на основе дисперсного углерода с пироуглеродным связующим и АУ АГ-3 [45] приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения избыточной адсорбции по фенолу, полученные на разных адсорбентах

Адсорбент	Г, ммоль/г
КБ	0,61
КБ-ХА	2,24
ТС-1	3,83
АГ-3	1,11

В работе [44], авторы установили, что углеродно-минеральный сорбент (УМС) из южного тростника обладает макро- и микропористой структурой. УМС состоит из углеродной и силикатной части, что способствует сорбции углеводородов, антрациклинов, производных холестерина, фенолов, барбитуратов и других органических соединений, но также ионов тяжелых металлов, что позволяет использовать сорбент для очистки сточных и природных вод, а также биологических жидкостей.

Свойства получаемых адсорбентов можно улучшать, используя модифицирование различными добавками, в зависимости от необходимости обеспечения тех или иных характеристик. Так, например, в работе [46] предложено улучшение характеристик активного угля при использовании различных добавок, которые размещались на поверхности угля и придавали ему дополнительные свойства. Этот механизм модифицирования основан на химическом связывании специально выбранного химического вещества с активной поверхностью сорбента, либо физическое взаимодействие с пористой структурой угля. Большая часть экспериментальных данных этой работы, ориентированной на совершенствование обеззараживания природных вод, получена посредством биологических исследований воды, состав которой был обогащен колонией бактерий. В работе использованы классические методы анализа сорбционных характеристик модифицированных адсорбентов и определения показателей качества воды.

Известны углеродно-минеральные сорбенты, обладающие макро- и мезопористой структурой, и способы их получения, которые позволяют повышать сорбционную емкость [47]. В соответствии со способом, изложенным в патенте [48], исходный пористый материал минерального происхождения подвергался термической обработке при 400-800 °С в среде дивинила. В результате пиролиза поверхность материала покрывается углеродом. Объем пор зависит от структуры исходного минерала и от количества отложившегося на поверхности пироуглерода. У таких сорбентов, по данным автора, средний радиус пор составлял 45 нм, а суммарный объем пор достигал 0,4 см³/г. С увеличением содержания пироуглерода на поверхности наблюдали снижение этих параметров. Полученный сорбент обладал низким объемом микропор, в основном преобладала макро-мезопористая структура.

В работе [49] отмечено, что в качестве объектов для гидрофобизации могут использоваться как техногенные, так и естественные материалы (глина, гравий, керамзит, вата, пемза, шлаки, кирпичная крошка, и др.). Такие материалы являются перспективными, потому что все они имеют высокую пористость, устойчивы на истирание, из-за чего могут быть использованы многократно, что обеспечит проток воды через фильтр или слой материала, а самое важное в условиях рыночной экономики, это доступность в регионах и дешевизна.

Благодаря своей слоистой структуре и удобстве в работе, бентониты очень часто используются в качестве матрицы углеродно-минеральных адсорбентов [50], поскольку в их межслоевое пространство можно внедрить молекулы с различными размерами и геометрией. Это позволяет получать композиты с абсолютно новыми физико-химическими свойствами, которые невозможно получить при помощи других методов [51-54]. Потенциальным источником углерода, помимо органических соединений и растительного сырья, могут служить отходы деятельности человека. Отходы аграрного хозяйства, такие как: листья цветной капусты, листья пальм, листья

пшеницы, кукурузные початки, скорлупа орехов, в смеси с глинами и подвергнутые пиролизу, могут проявлять хорошие адсорбционные свойства [55-57].

Большой интерес для нашей работы представляет утилизация изношенных автомобильных шин. Остаток после пиролиза автомобильных шин тоже может быть использован как источник углерода для синтеза углеродно-минерального материала (УММ) для адсорбционных и каталитических методов очистки жидких сред [58-62]. В работе [63] исследованы свойства композитных сорбентов на основе природного бентонита, модифицированного пиролитическим углеродом, полученным из органического сырья в условиях низкотемпературной каталитической графитизации с возможной модификацией солями железа. Порошок бентонита помещали в смеситель с сахарозой, солями никеля (2+) и кобальта (2+) и железа (3+), заливали дистиллятом и перемешивали до получения однородной массы. За 24 ч происходило удаление влаги при температуре 70-80°C, затем карбонизировали без доступа воздуха в среде аргона при 650 °C. Полученный сорбент охлаждали и промывкой удаляли пыль. В работе структурные характеристики определяли по азоту на установке Quantachrome NOVA (США). Образцы предварительно дегазировали под вакуумом при 200°C в течение 2 ч. В этой работе подчеркнуто, что пористость используемых материалов имеет большое значение в процессах сорбционной очистки сточных вод.

Таким образом, углеродные и углеродно-минеральные адсорбенты на основе природных глин, включая продукты их модифицирования, могут обеспечить эффективное решение задач очистки сточных вод от загрязняющих веществ органической и неорганической природы.

1.4. Углеродно-минеральные катализаторы для окислительного разложения органических примесей

Углеродно-минеральные материалы, модифицированные переходными металлами, могут быть использованы в качестве катализаторов для окислительных систем Фентона-Раффа.

Каталитические свойства железа в реакции распада пероксида водорода были обнаружены Генри Джоном Хорстманом Фентоном в 1894 году. Он отметил, что в присутствии солей железа и H_2O_2 происходит окисление винной кислоты до дигидроксималеиновой. В начале XX века Габером и Вейсом был предложен радикальный механизм распада пероксида водорода под действием солей железа в реактиве Фентона, впоследствии данная идея подтвердилась в работах Барба и Баксендаля. Они доказали, что реактив Фентона является катализатором в реакции полимеризации олефинов за счет присоединения гидроксильного радикала по двойной связи [64]. Каталитическое действие напрямую связано с величиной pH раствора H_2O_2 и присутствии в нем ионов металлов. Добавка активного иона в раствор, уже содержащий другой активный ион, может увеличить активность до значений, превышающих сумму активностей каждого из этих ионов. Такими катализаторами являются, например, Mn^{2+} и Cu^{2+} [65].

В гомогенной и гетерогенной фазе катализаторами служат ионы металлов переменной валентности, но в гетерогенной – еще оксиды и гидроксиды. В системах, связанных с биологией – ферменты. Катализаторами в гомогенном процессе являются: смеси галогенидов и галогенов, простые и комплексные ионы меди и железа, ванадаты, молибдаты, хроматы, вольфраматы [66].

Использование гомогенных катализаторов [67], ускоряющих разложение пероксида водорода и окисление ПАВ, возможно лишь в средах с величиной $\text{pH} < 3$, при этих условиях нельзя достичь полной минерализации и избавиться от ионов железа в растворе после реакции. В ряде случаев

каталитически активные ионы железа подвергаются комплексообразованию с образующимися продуктами окисления, в результате чего происходит отравление катализатора, и реакция окисления замедляется или прекращается вовсе.

Проблемы «реакции Фентона» могут быть легко решены при использовании железосодержащих твердофазных катализаторов [67] или катализаторов с модифицированной поверхностью, например алюмосиликатов, модифицированных ионами железа [68].

Однако металлическое железо катализирует реакцию разложения H_2O_2 только в том случае, когда ионы металла попадают в раствор. При этом концентрация ионов железа будет превышать ПДК по железу в сливных водах после очистки, поэтому способ с металлическим железом не рекомендован. В случае оксидов железа, смывание ионов железа значительно ниже, однако процесс разрушения катализатора заметно ускоряется при увеличении кислотности и концентрации пероксида водорода.

В патенте [69] описан способ окисления органических примесей в водных растворах с использованием в качестве окислителя пероксида водорода, с применением катализатора на основе железосодержащих твердофазных алюмосиликатов в виде порошка с фракцией меньше 0,1 мм, в виде гранул фракция от 0,1 мм, или модифицированный активированный уголь.

Глину (а также оксиды кремния, оксиды алюминия, оксиды титана) можно использовать как связующее вещество для изготовления прочных гранул активированного угля с цеолитом [69]. В качестве активирующих кислот для катализаторов могут быть использованы: муравьиная, щавелевая, хлористоводородная, азотная, уксусная или серная кислоты или любая их смесь, концентрация кислот должна быть в интервале от 8 до 10 моль/л.

Предложенные способы [69] могут позволить проводить реакции окисления органических примесей при различной величине рН без потери активности в кислой и щелочной среде и благодаря улучшению стабильности

катализатора, избежать повторного загрязнения очищаемых ресурсов частичками катализатора, увеличить степень разложения пероксида водорода и фиксировать алюмосиликатный катализатор в потоке очищаемого раствора, что намного облегчает процесс очистки сточных вод и ускоряет процесс.

В патенте [70] описан способ полного окисления фенола при 50-70°C и атмосферном давлении в водных растворах и рН=6,0 пероксидом водорода в присутствии катализатора с низкой степенью вымывания активного компонента в раствор на основе смеси из монтмориллонитовой глины со столбчато-слоистой структурой и оксидов алюминия и железа, находящихся в межслоевом пространстве монтмориллонитовой глины.

Таким образом, обзор публикаций свидетельствует о возможности получения на базе природных глин, модифицированных различными агентами, эффективных катализаторов процесса Фентона.

1.5. Выводы из аналитического обзора

Выполненный аналитический обзор источников научно-технической информации позволяет констатировать, что доступными и дешевыми материалами для производства адсорбентов, эффективных в процессах сорбционной очистки сточных вод от органических примесей и, в частности, ПАВ, и катализаторов окислительного разложения органических веществ в водных растворах с использованием пероксида водорода, могут служить природная глина и шинная крошка.

Наличие этих материалов в Московской и граничащей с ней областях обуславливает целесообразность их привлечения к названному производству.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристика объектов исследования

2.1.1. Желтая глина Борщевского месторождения Калужской области

В качестве объекта исследования (сырья для синтеза УММ) была выбрана природная монтмориллонитовая глина Борщевского месторождения Калужской области. По данным ФГУП "ЦНИИГеолнеруд" [71] минеральный состав глины характеризуется содержанием (в мас. %): монтмориллонита до 65%, палыгорскита до 61%, каолинита до 50%, гидрослюд до 14%. Выбор глины Борщевского месторождения был обоснован предыдущими исследованиями.

Химический состав: $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Цвет глины: желтый с сероватым оттенком;

Таблица 2.1 – Химический состав монтмориллонитовой глины представлен следующими соединениями

Химическое соединение	Содержание, %
SiO ₂	59,68
Al ₂ O ₃	18,63
Fe ₂ O ₃	3,93
FeO	0,67
TiO ₂	0,59
CaO	2,76
MgO	2,43
P ₂ O ₅	0,12
SO ₃	0,16
K ₂ O	1,62
Na ₂ O	0,98

Монтмориллонит обладает хорошими сорбционными свойствами, за счет особого строения кристаллической решетки: кристаллическая структура

одного слоя включает плоскость из октаэдров, окруженную с обеих сторон плоскостями из тетраэдров. Между слоями находятся гидратированные обменные катионы (Na, K, Ca, Mg), связывающие слои и обеспечивающие набухание монтмориллонита - это обуславливает способность глины к ионному обмену. Лёгкость проникновения ионов в межпакетное пространство обеспечивают значительную ёмкость катионного обмена монтмориллонита (237 мг - экв/г по 0,1 Н раствору HCl).

2.1.2. Черная палыгорскитовая глина Калиново-Дашковского месторождения

Черная палыгорскитовая глина Калиново-Дашковского месторождения (Серпуховский район Московской области). Глина представлена тонко-сланцеватой породой палыгорскитового типа. Формула палыгорскита: $Mg,Al[Si_4O_{11}][OH] \cdot nH_2O$.

Химический состав (вес, %): SiO_2 - 50,69; TiO_2 - 0,52; Al_2O_3 - 14,01; Fe_2O_3 - 7,55 ; MgO - 8,23; CaO - 6,71; Na_2O - 0,23; K_2O - 1,70; SO_3 - 0,08; Глина светло-черная, во влажном состоянии имеет черный оттенок. Цвет глине придает входящий в ее состав углерод, а также соли железа [72].

Природную глину изначально измельчали и делили на фракции путем рассеивания в ситах различного размера. Всего было 4 фракции. В работе использовали глину воздушно-сухую, фракция для эксперимента < 0,25 мм.

2.1.3. Серая палыгорскитовая глина Калиново-Дашковского месторождения

Глина Калиново-Дашковского месторождения (Серпуховский район Московской области)

Химический состав: $Mg_5[Si_4O_{10}]_2(OH)_2(H_2O)_4 \times 4H_2O$. Часть Mg замещается Al, имеются примеси окисного Fe^{3+} , Ca, Na, K.

По кристаллической структуре — промежуточный тип между ленточными и слоистыми силикатами. Палыгорскиты имеют спутанно-волокнутое и кожистое строение, встречаются в виде корок.

Цвет: серый. Была использована фракция менее 0,25 мм.

2.1.4. Шинная крошка

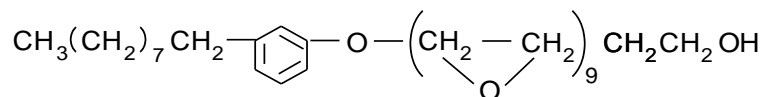
Резиновая крошка, полученная путем механического измельчения использованных автомобильных шин, торговая марка РД-0,5, изготовитель ОАО «Чеховский регенератный завод» (Московская область, г. Чехов) [73].

Массовая доля резиновых частиц оставшихся после просеивания на сите с диаметром заданной фракции не менее 95%. Содержание металлических включений менее 0,01%. Содержание прочих включений менее 1%.

В работе была использована фракция крошки 0,5 – 1 мм.

2.1.5. Неионогенное ПАВ

В качестве модельного неионогенного ПАВ в работе использовали алкилфенолэтоксилат типа неонол АФ9-10 [74,75]. Поверхностно-активное вещество марки неонол АФ9-10 произведено на ОАО «Нижекамскнефтехим», представляет собой продукт сополимеризации нонилфенола с оксидом этилена. Структурная формула его молекулы:



Средняя молярная масса составляет 660 г/моль. Критическая концентрация мицеллообразования его растворов (ККМ) составляет, по данным [75], $8,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

2.1.6. Пероксид водорода

Молекула пероксида водорода H_2O_2 содержит пероксогруппу $-O-O-$; степень окисления элементов $H_2^{+1}O_2^{-1}$. Молекулярная масса 34 г/моль. В чистом виде H_2O_2 представляет собой светло-голубую жидкость. Очень взрывоопасен. В продажу поступает обычно 30%-ный водный раствор, называемый пергидролем. Температура плавления $-0,43^\circ C$, температура кипения $150,2^\circ C$. Плотность $1,450 \text{ г/см}^3$ ($20^\circ C$). Устойчив в темноте. При нагревании, а также в присутствии катализаторов (пыль, кровь, пиролюзит MnO_2 , платина, фермент катализа) разлагается на воду и атомарный кислород. Чистый H_2O_2 при $20^\circ C$ разлагается около 0,5% в год [76].

2.1.7. Активный уголь БАУ

Активный уголь БАУ (ГОСТ 6217-74): зерна неправильной формы черного цвета размером 1 — 3,6 мм, получаемые из древесного угля-сырца методом парогазовой активации, при температуре свыше $800^\circ C$. В работе использовали фракцию активированного угля БАУ размером 0,5—2 мм.

Характеристики АУ БАУ по данным [77]:

1. Насыпная плотность — не более 240 г/дм³ ;
2. Массовая доля влаги - не более 6%; золы - не более 10%
3. Суммарный объем пор по воде - не менее $1,6 \text{ см}^3/\text{г}$;
4. Адсорбционная активность по йоду — не менее 60%.
5. Объемы пор представлены в таблице 5
6. Удельная поверхность - 400 - 500 м² /г.

Таблица 2.2 – Характеристики АУ БАУ

Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем макропор, см ³ /г
1,65-1,80	0,22-0,25	0,08-0,10	0,35-1,45

Фракцию не модифицированного угля БАУ 0,5÷3 мм предварительно отмывали дистиллированной водой от пыли, высушивали при 105°C до постоянной массы и хранили в закрытой емкости в эксикаторе с прокаленным хлоридом кальция.

В работе использовали модифицированный железом и марганцем уголь марки БАУ, который был получен в ходе предшествующих исследований на кафедре Технологии защиты биосферы РХТУ им. Д.И. Менделеева в работе Э. Ризахановой.

Активный уголь марки БАУ, обладающий наибольшей адсорбирующей способностью по неону АФ₉-10 в области концентраций менее 50 мг/л и наибольшей активностью в реакции разложения H₂O₂, модифицировали железом и марганцем, пропитывая его реальной сточной водой ОАО «Ванадий – Тула» из точки отбора «Озеро». Вода содержала 2577 мг/л марганца и 556 мг/л железа. Дозу сорбента 40 г/л оставляли в контакте с раствором на заданный промежуток времени (от 2 до 12 сут). По истечении этого срока адсорбент отделяли под вакуумом от раствора на фильтре с подложкой из пористого стекла, затем промывали несколькими порциями 0,1н раствора NaOH до достижения значения pH промывной воды, равного 10, фильтры с сорбентом высушивали в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 2 ч. Полученные образцы смешивали, время контакта угля с модифицирующим раствором оказывало незначительное влияние на концентрацию металлов в порах угля.

Таблица 2.3 – Характеристики усредненного модифицированного образца БАУ и исходного БАУ в реакции каталитического разложения пероксида водорода

Образец	Содержание железа, мг/г	Содержание марганца, мг/г	Степень разложения H_2O_2 , % отн
Мод. БАУ	6,7	31,4	93,6
Исх. БАУ	-	-	43,3

2.1.8. Модельные растворы, содержащие неонол АФ9-10 и пероксид водорода

В работе использовали модельные растворы, содержащие 50 мг/л неонола. Данные начальные концентрации неонола были выбраны исходя из литературных данных, в которых при очистке сточных вод от ПАВ перед окислением на первой стадии использовали метод пенной сепарации. По литературным данным [15], остаточная концентрация ПАВ после очистки составила не более 50 мг/л.

Для выбора условий окисления НПАВ концентрацию пероксида водорода варьировали в диапазоне 60-120 мг/л. При этом, как показали предварительные эксперименты в динамическом режиме, концентрация H_2O_2 , равная 100 мг/л являлась оптимальной для окисления неонола при высоте слоя немодифицированного угля БАУ, равной 10 см.

В динамических условиях, как при работе с чистыми растворами пероксида водорода, так и с растворами, содержащими неонол АФ9-10, готовили по 2 л модельного раствора, содержащего либо 100 мг/л H_2O_2 , либо 100 мг/л H_2O_2 и 50 мг/л неонола. Перед проведением опытов рН быстро корректировали по показаниям рН метра до 10.

Первоначально готовили раствор неонола по точной навеске вещества с концентрацией $1 \pm 0,0002$ г/л. Брели необходимую аликвоту основного

раствора неонала с концентрацией 1 г/л, вносили ее в дистиллированную воду и корректировали рН раствора 20% раствором NaOH до 10,3 по показаниям рН–метра. Затем в этот раствор добавляли 3 % раствор пероксида водорода в количестве, необходимом для достижения постоянной концентрации 100 мг/л. При этом рН раствора после добавления окислителя снижался до 10. Подготовленный модельный раствор сразу использовали в динамическом опыте.

2.1.9. Растворы пероксида водорода

Для приготовления рабочих растворов пероксида водорода использовали 3% раствор с концентрацией 30 г/л.

Аликвотные части 3% раствора H_2O_2 сначала разбавляли в соответствующих мерных колбах дистиллированной водой до достижения необходимой концентрации. Например, брали 2 мл 3% раствора пероксида водорода, помещали в колбу на 1л и разбавляли дистиллированной водой до метки ($C=100$ мг/л).

2.1.10. Модельный водный раствор фенола

Для приготовления раствора с концентрацией фенола 50 мг/л, 50 мг кристаллов фенола переносили в колбу на 1 л, после чего заливали дистиллированной водой до метки.

2.2. Методики экспериментов

2.2.1. Методика синтеза образцов УММ

Общая схема получения гранулированных УММ состояла из тонкого измельчения желтой глины Борщевского месторождения, смешения глины и шинной крошки, формования полученной смеси с помощью экструдера с добавлением необходимого количества дистиллированной воды, получения гранул требуемого размера, сушки гранул при 105°C до постоянной массы для придания материалу прочности. Далее формованные частицы смеси реагентов подвергали пиролизу.

2.2.2. Методика формования смеси исходных веществ

Состав смеси для формования:

1. Борщевская желтая глина фракцией <0,25мм, высушенная при 105 °С, 200 г.
2. Шинная крошка - 66,9 г.
3. Дистиллированная вода - 120 мл

Компоненты смешивали вручную до образования однородной массы, которую загружали в экструдер для формования через фильеру с 6 отверстиями диаметром 5 мм. Далее продукты формования сушили при 105 °С в сушильном шкафу до постоянной массы для увеличения прочности. После просушки их нарезали на гранулы размером 0,5 см.

2.2.3. Пиролиз гранулированной смеси

Пиролиз смеси осуществляли в кварцевом реакторе без доступа воздуха. Подробно методика изложена в [79]. Температура пиролиза 350-800 °С, время обработки 2 ч. Отработку методики проводили на гранулированной

смеси Борцевской желтой глины и шинной крошки в соотношении 75:25. Схема пиролитической установки приведена на рисунке 2.1.

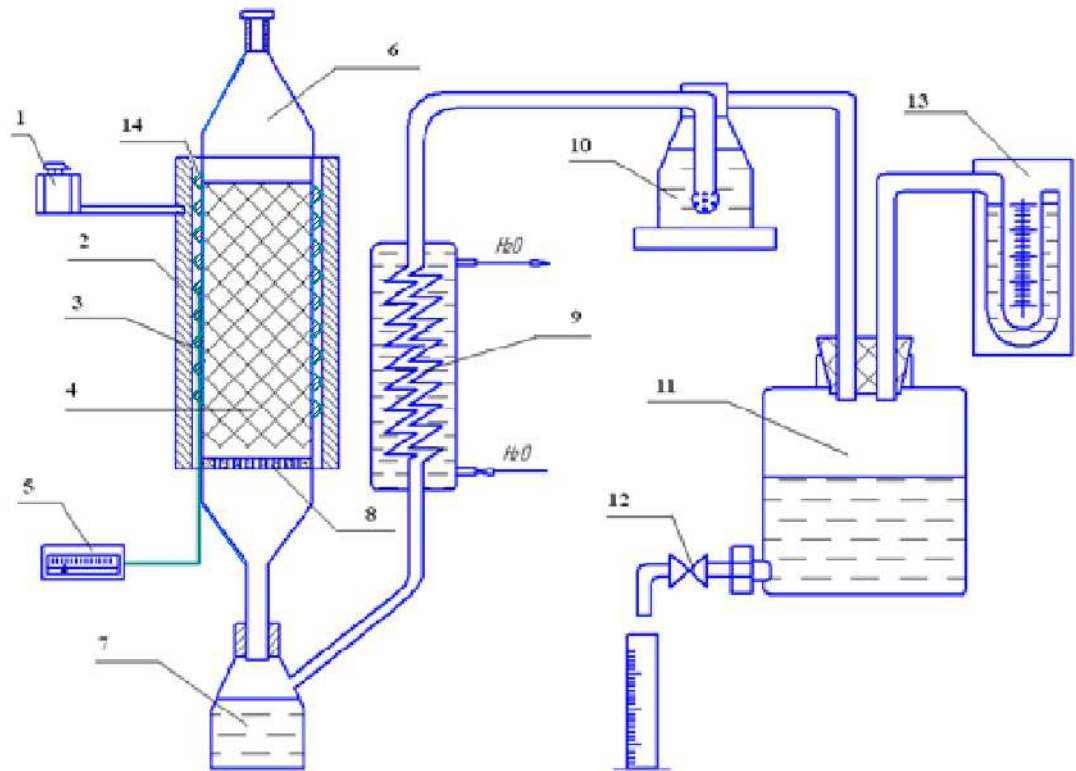


Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки для пиролиза:

1 – лабораторный трансформатор; 2 – асбестовая теплоизоляция; 3 – термопара; 4 – обрабатываемый материал; 5 – милливольтметр; 6 – реактор; 7 – приемная емкость; 8 – ситчатая тарелка; 9 – обратный холодильник; 10 – склянка Дрекслея; 11 – аспиратор; 12 – кран; 13 – водяной манометр; 14 – нихромовая спираль

Гранулы помещали в реактор (6) с внутренним диаметром 30 мм на ситчатую тарелку (8). Вокруг реактора закреплена асбестовая теплоизоляция (2), внутри которой находилась нихромовая спираль (14), на которую подавали напряжение с помощью лабораторного трансформатора (1). Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары (3), подключенной к потенциометру (5). Верхняя часть реактора была закрыта пробкой, конденсат скапливался в приемной емкости (7), газы поступали в обратный холодильник (9) и далее в склянку Дрекслея (10), в которой летучие вещества поглощались водой. Для контроля объема выделяющегося

газа на водяном манометре (13) регистрировали изменение давления. Для компенсации изменения давления из аспиратора (11) сливали жидкость до тех пор, пока не восстановится исходное давление.

Для проведения пиролиза 50 г формованных сухих гранул загружали в реактор. Высота слоя гранул составляла 18 см, скорость нагрева составляла 10 °/мин, конечная температура была в диапазоне 350-800 °С с шагом 50 °С. Время выдержки при конечной температуре – 2 ч.

После этого отключали нагрев реактора и охлаждали гранулы материала до 100 °С, чтобы исключить попадание влаги в образцы. Затем полученные теплые гранулы извлекали из реактора и помещали в герметичный бьюкс, который хранили в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция. После охлаждения до комнатной температуры гранулы измельчали и отбирали фракцию 0,25-0,5 мм, для которой и определяли основные характеристики образцов.

Для полной картины процесса сведен баланс продуктов пиролитической обработки смеси шинной крошки и монтмориллонитовой глины. Результаты расчета баланса приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Выход продуктов пиролиза смеси 75% Борщевской желтой глины и 25 % шинной крошки ($m_{\text{сырья}}=52,7$ г.)

Продукт пиролиза	Масса, г	Отн. %
УММ	44,02	84,0
Смола	4,58	8,7
Вода	2,08	4,0
Летучая органика	1,72	3,2
Итого:	52,62	99,0

Также был определен приблизительный состав газовой фазы и смолы. Для анализа состава продуктов, выделившихся в процессе пиролиза, полученная жидкая фаза (смола) и экстрагированная газовая фаза были переданы в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

На ИК Фурье спектрометре Nicolet 380 были получены спектры, изображенные на рисунках 2.2 и 2.3, проанализировав которые с использованием [80], установлено, что в состав газовой фазы входили следующие соединения

- Кетоны (пик 3398 см^{-1})
- Карбонильные соединения, кислоты и их производные (пик 1715 см^{-1})
- Спирты (пик 1029 см^{-1})

В состав жидкой фазы продуктов пиролиза входили следующие вещества:

- Алканы (пик 2922 см^{-1});
- Алкены (пики 1647 см^{-1} , 1603 см^{-1});
- Спирты, фенолы, кислоты (пики 1376 см^{-1} , 1450 см^{-1} , 1300 см^{-1});
- Кетали, ацетали (пики 1204 см^{-1} , 1163 см^{-1})
- Транс-Алкены (пик 963 см^{-1}).

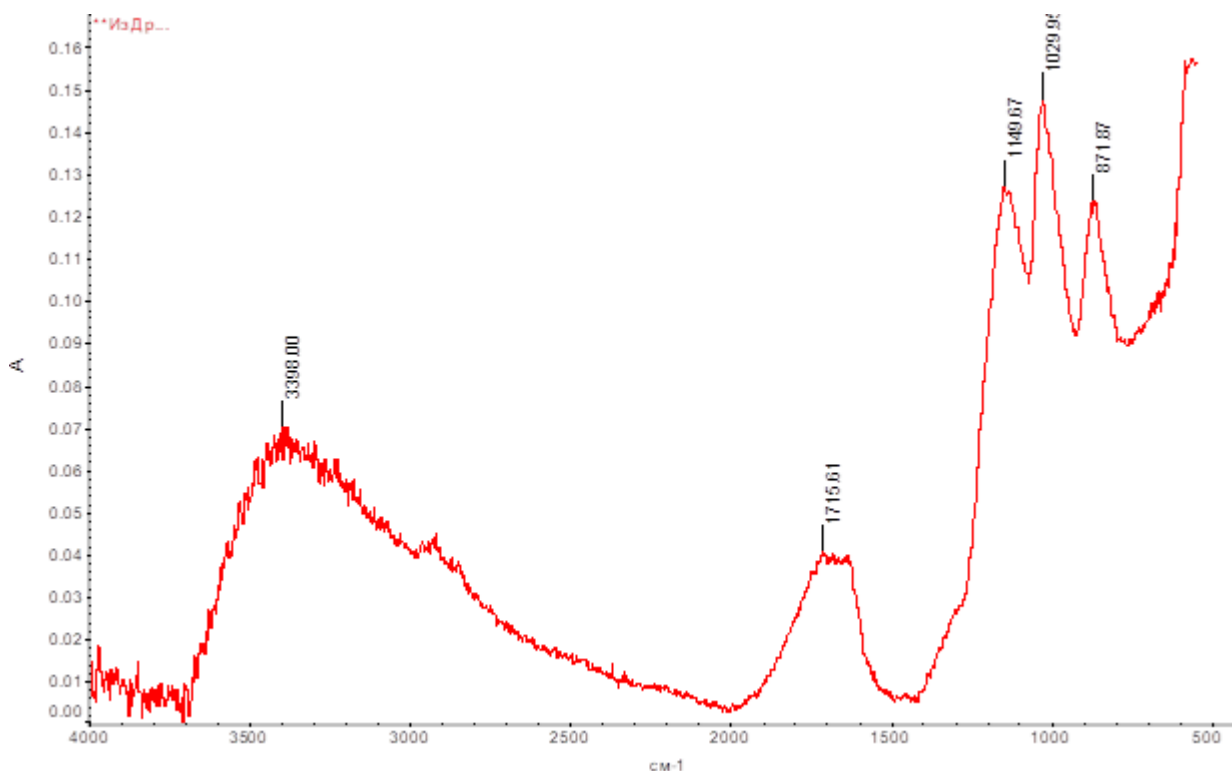


Рисунок 2.2 – Спектры газовой фазы

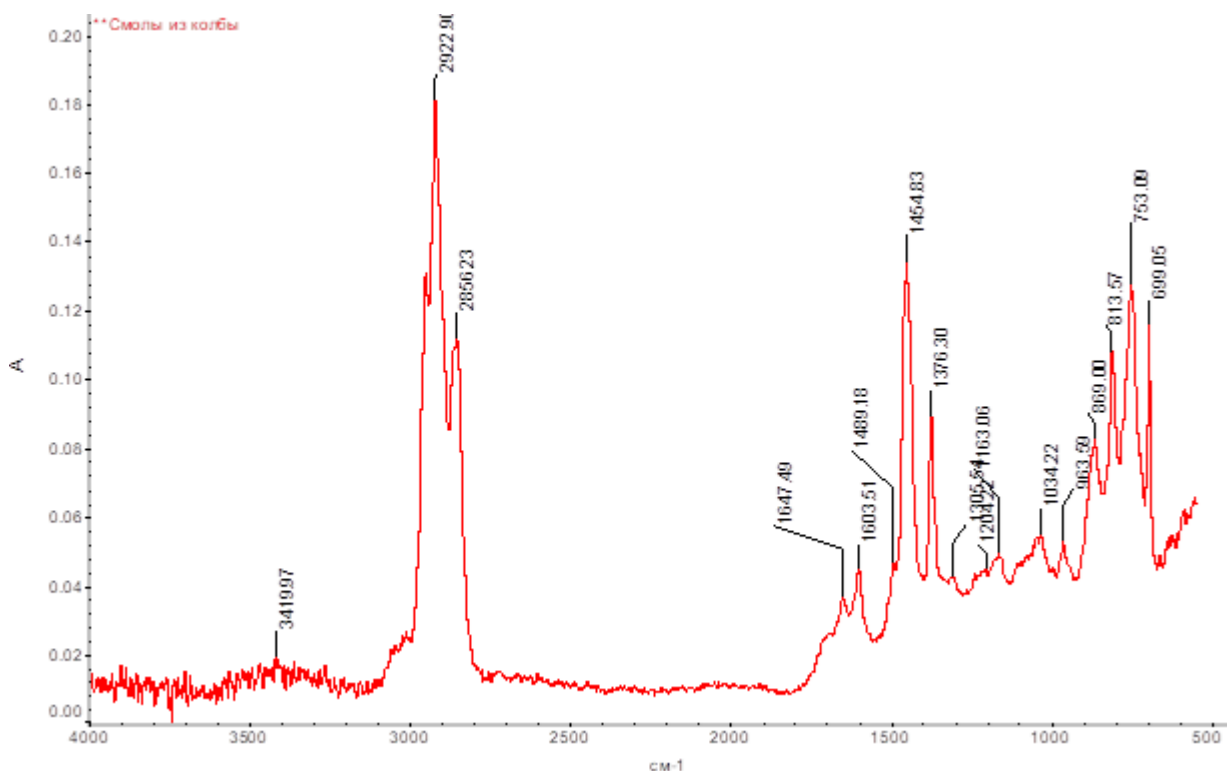


Рисунок 2.3 – Спектры жидкой фазы

2.2.4. Определение статической обменной емкости образцов

Для анализа отбирали 0,25 г глины или пиролизованного сорбента и заливали их 5 мл 0,1 Н растворов NaOH или HCl. Выдерживали двое суток, разделяли фазы, отбирали пробу (5 мл) раствора, оттитровывали с использованием в качестве индикатора 0,1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина. Вычисление статической обменной емкости (СОЕ) производили по уравнениям, согласно [81]:

- для анионной емкости (уравнение 2.1):

$$\text{СОЕ}_a = \left(N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} - \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{титр}}}{V_{\text{HCl}}} \right) \cdot 1000 \cdot V_p / m_c, \quad \frac{\text{мг} - \text{экв}}{\text{г}}, \quad (2.1)$$

- для катионной емкости (уравнение 2.2):

$$\text{СОЕ}_k = \left(N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{титр}}}{V_{\text{NaOH}}} \right) \cdot 1000 \cdot V_p / m_c, \quad \frac{\text{мг} - \text{экв}}{\text{г}}, \quad (2.2)$$

где N_{HCl} и N_{NaOH} представляют нормальности растворов; m_c – масса сорбента; V_p – объем раствора; V_{HCl} и V_{NaOH} – объемы растворов реактивов, израсходованных на титрование, Ошибка эксперимента составила менее 5%

2.2.5. Определение суммарного объема пор по воде

Метод определения суммарного объема пор по воде основан на заполнении водой пор размером от 0,5 до 10 нм при кипячении навески угля в воде и удалении избытка воды с поверхности зерен путем отсасывания при определенных условиях.

Общая пористость (суммарный объем пор) V_{Σ} в $\text{см}^3/\text{г}$ вычисляют по формуле:

$$V_{\Sigma} = \frac{m_1 - m}{m \cdot \rho}, \text{ см}^3/\text{г} \quad (2.3)$$

где m - масса сухого угля, г; m_1 - масса влажного угля, г; ρ - плотность воды, см^3 . Плотность воды принимают равной $1 \text{ г}/\text{см}^3$ для любой комнатной температуры до $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.6. Определение сорбционной емкости по метиленовому голубому

Сущность метода заключается в титровании углеродной суспензии 0,3 %-ным раствором метиленового голубого в присутствии серной кислоты [77].

Раствор метиленового голубого готовили следующим образом: 3 г метиленового голубого высушивали при $105\text{-}110 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы, помещали в стакан емкостью 1000 мл, добавляли 600-700 мл горячей воды и нагревали при перемешивании, не допуская кипения, до полного растворения. Раствор охлаждали и количественно переносили в мерную колбу емкостью 1000 мл, объем доводили до метки.

При проведении анализа навеску углеродистого материала массой около 1 г помещают в стакан емкостью 150 мл, приливают 20-25 мл воды,

перемешивают суспензию на магнитной мешалке и при перемешивании добавляют 1 мл серной кислоты. Суспензию титруют раствором МГ каждые 20 с. После приливания каждой порции красителя суспензию интенсивно перемешивают на магнитной мешалке и тонкой стеклянной палочкой переносят каплю суспензии на фильтр «синяя лента». Титрование с переносом капли суспензии на фильтровальную бумагу продолжают до появления окрашенного голубого ореола вокруг темного пятна суспензии углеродистого материала. Для проверки суспензию вновь интенсивно перемешивают в течение 2 мин и переносят каплю суспензии на фильтр. Если ореол исчезает, титрование продолжают.

Удельная поверхность по метлиненовому голубому S в $\text{м}^2/\text{г}$ вычисляют по формуле:

$$S = \frac{V \times C \times N \times A}{m \times M}, \quad (2.4)$$

где V – объем раствора МГ, израсходованный на титрование; C – концентрация МГ, г/мл; N – постоянная Авогадро $6,023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; A – площадь, занимаемая одной молекулой МГ в плотно упакованной пленке на поверхности углеродистого материала, равная $106 \cdot 10^{-20}$ м^2 ; m – масса навески, г; M – молекулярная масса МГ, равная 319,9 г/моль.

Допустимое расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать 15% относительно среднего арифметического значения.

2.2.7. Определение сорбционной емкости по йоду

Метод основан на титровании раствора I_2 после контакта с образцом раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Приготовление необходимых растворов:

Раствор I_2 0,1 н. Приготовлен из фиксанала 0,1 н.

Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 н. Приготовлен из фиксанала 0,05 н.

Навеску сорбента, 0,2 мг помещали в колбу объемом 25 мл и приливали раствор I_2 до метки. После центрифугирования отбирали 5 мл и титровали пробу раствором $Na_2S_2O_3$ с нормальностью 0,05н. Результаты титрования использовали для расчета сорбции по йоду [77].

2.2.8. Определение сорбционной емкости по бензолу

Навеску адсорбента массой 0,1 г помещали в эксикатор с жидким бензолом (ГОСТ 5955-75) в количестве 100 мл. Образцы выдерживались в эксикаторе 7 дней. Емкость по бензолу определяли из разницы масс сухого сорбента и насыщенного парами бензола [77].

2.2.9. Определение изотерм адсорбции паров воды на УММ эксикаторным методом

Сущность метода заключается в доведении образцов, предварительно высушенных до постоянной массы, до состояния насыщения парами воды в искусственно созданных паровоздушных средах, которые имеют разные значения относительной влажности воздуха. Бюксы высушивали до постоянной массы при температуре $(100 \pm 5^\circ C)$ [78].

Высушивание бюкса до постоянной массы считают законченным, когда два последовательных взвешивания дают одинаковые результаты. За массу высушенного бюкса принимают наименьшую величину, полученную при взвешивании. Каждый образец помещают в отдельный высушенный бюкс. Взвешивают бюкс с образцом с погрешностью $2 \cdot 10^{-4}$ г. Бюксы с образцами высушивают до постоянной массы при выбранной температуре дегидратации ($\pm 5^\circ C$).

Результаты взвешиваний фиксируются в таблицу с указанием номера образца и температуры дегидратации.

Края 10 эксикаторов и их крышек смазывают вакуумной смазкой для предотвращения попадания наружного воздуха во внутрь эксикатора.

Наливают в каждый из 10 эксикаторов насыщенные растворы солей или водные растворы серной кислоты. В каждый эксикатор с растворами помещают по 2 бюкса с двумя образцами материала. Бюксы ставят на фарфоровую вставку эксикатора открытыми. Их крышки помещают рядом с бюксами. Эксикатор закрывают крышкой. Все бюксы необходимо помещать в эксикатор в один день. Эксикаторы с образцами материала размещают на полках лабораторного термостата, в которых поддерживают температуру 20°C.

Бюксы с образцами материала взвешивают через каждый час, а затем – через каждые 12 ч до достижения образцами постоянной массы. Перед взвешиванием открывают эксикатор и сразу закрывают крышками все находящиеся в нем бюксы с образцами.

Процесс поглощения материалом паров воды из окружающего воздуха (сорбции) считают законченным, когда два последовательных взвешивания дают одинаковые результаты или масса бюкса с образцом начнет уменьшаться. За массу бюкса с образцом материала после окончания процесса сорбции принимают наибольшую величину, полученную при взвешивании. По окончании процесса взвешивания для каждого значения относительной влажности получают кинетическую кривую адсорбции.

Равновесную величину адсорбции по парам воды образца адсорбента, a_{H_2O} в г/100 г образца вычисляют по формуле:

$$a_{H_2O} = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_3} * 100 \quad (2.5)$$

где: m_1 – масса бюкса с образцом материала после окончания процесса сорбции, г; m_2 – масса бюкса с образцом материала после высушивания образца до постоянной массы, г; m_3 – масса высушенного до постоянной массы бюкса, г.

По экспериментальным данным строили изотермы адсорбции паров воды на исследуемых образцах при 20°C. Ошибка эксперимента составила менее 5%

2.2.10. Определение изотерм адсорбции неонола АФ 9-10 на исходной глине и УММ

Эксперименты проводили следующим образом: в модельные растворы неонола АФ₉₋₁₀ добавляли навески предварительно высушенных адсорбентов разной массы.

Остаточное содержание НПАВ неонол АФ 9-10 в водном растворе определяли на спектрофотометре Specord M40 в кюветах с длиной оптического пути 1 см при длине волны $\lambda = 272$ нм по заранее построенной калибровочной зависимости. Раствором сравнения была дистиллированная вода.

По истечению 7 дней (время установления равновесия было определено в предварительных экспериментах) растворы из колб отфильтровывали от адсорбента на складчатом бумажном фильтре «Белая лента». Анализируемую пробу переносили в кювету с длиной оптического пути 1 см и после измерений, по калибровочному графику определяли остаточное содержание НПАВ в водном растворе. Калибровочная зависимость приведена на рисунке 2.4.

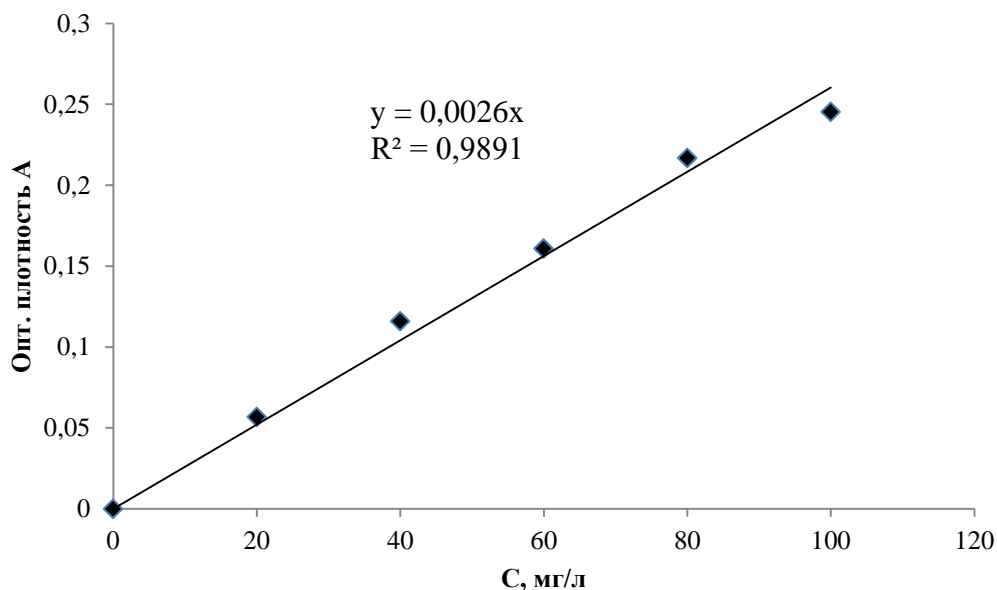


Рисунок 2.4 – Калибровочный график для определения остаточного содержания НПАВ неонол АФ 9-10

Ошибка определения концентрации неонол АФ 9-10 составляла 10 %.

2.2.11. Определение остаточного содержания фенола в водных растворах [83]

Для определения остаточного содержания фенола был снят спектр поглощения УФ-излучения фенола на аппарате Spesord M40 и построена калибровочная зависимость (рисунок 2.5).

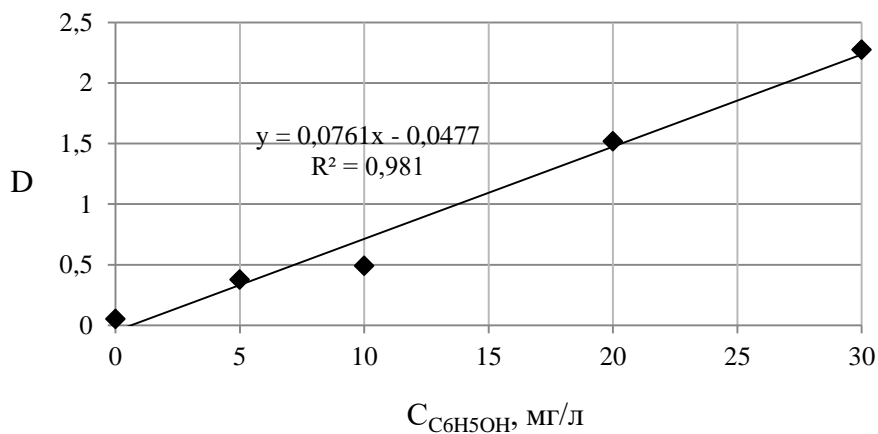


Рисунок 2.5 – Калибровочная зависимость для определения концентрации фенола

2.2.12. Йодометрическое определение пероксида водорода в водном растворе

Сущность метода основана на реакциях:



Используемые реактивы:

- 15% р-р KI
- Раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ бихромат калия 0,1 н.
- H_2SO_4 1:4
- 0.05 н р-р тиосульфата натрия

Проведение анализа. В колбу на 100 мл переносили пипеткой 10 мл жидкости, содержащей пероксид водорода, добавляли 10 мл KI 15% и 2 мл H_2SO_4 1:4, убирали в темное место на 10 мин. По истечении этого времени начинали титровать раствор тиосульфатом натрия. Концентрацию пероксида водорода в анализируемом растворе определяли по формуле:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} * N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} * 17 * 1000 / V_{\text{пробы}}, \quad (2.8)$$

где: $V_{\text{пробы}}$ - объем пробы раствора, содержащий пероксид водорода, мл;

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на

титрование, мл; $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - нормальность раствора тиосульфата натрия; 17-

эквивалент пероксида водорода [84,85]. Ошибка измерений составила менее

2,7%

2.2.13. Исследование разложения пероксида водорода в присутствии УММ в статических условиях

Навеску адсорбента $100 \pm 0,002$ мг помещали в сферическую колбу с плоским дном объемом 200 мл. Заливали навеску 50 мл раствором пероксида водорода с концентрацией 150 мг/л и $\text{pH}=10$, так как сточные воды

содержащие ПАВ часто имеют щелочную среду, затем помещали в водяной термостат, нагретый до 70°C [84].

Через 60 мин, прошедших от начала термостатирования, колбу вынимали из термостата и быстро охлаждали под струей холодной воды до комнатной температуры. Затем адсорбент отделяли от жидкой фазы на фильтре Шотта, собирая фильтрат в приемную колбу, уже содержащую 10 мл 15% раствора KI и 5 мл раствора H₂SO₄ (1:4). Далее через 10 мин оттитровывали выделившийся йод 0,05 N раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора. Остаточную концентрацию пероксида водорода (мг/л) определяли по формуле (2.7)

Степень разложения пероксида водорода, α (%) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = 100 \cdot (C_{\text{исх}} \text{H}_2\text{O}_2 - C_{\text{ост}} \text{H}_2\text{O}_2) / C_{\text{исх}} \text{H}_2\text{O}_2, \quad (2.9)$$

где C_{исх}H₂O₂ и C_{ост}H₂O₂ – исходная и остаточная концентрации H₂O₂ в растворе, соответственно, мг/л.

2.2.14. Определение каталитической активности УММ в динамических условиях

2.2.14.1. Приготовление модельного раствора для окисления НПАВ

В качестве НПАВ был использован неонол АФ₉-10. Для эксперимента готовили 2 л модельного раствора, содержащего смесь пероксида водорода в количестве 100 мг/л (подбирали экспериментально) и 50 мг/л неанола. В мерный цилиндр переносили 0,1 г НПАВ. Затем содержимое цилиндра доводили до метки в 1 л и переливали в рабочий стакан. Снова добавляли дистиллированной воды из мерного цилиндра, учитывая объемы растворов NaOH и пероксида водорода. рН модельного раствора доводили до значения 10,3 [84] концентрированным раствором NaOH. В процессе его приготовления контроль рН вели по показаниям портативного рН-метра.

После доведения pH раствора до нужного значения вносили заданное количество 3% пероксида водорода и начинали эксперимент.

2.2.14.2. Определение каталитической активности УММ в динамических условиях

Для исследования процесса окисления неонола пероксидом водорода использовалась экспериментальная установка, схема которой приведена на рисунке 2.6.

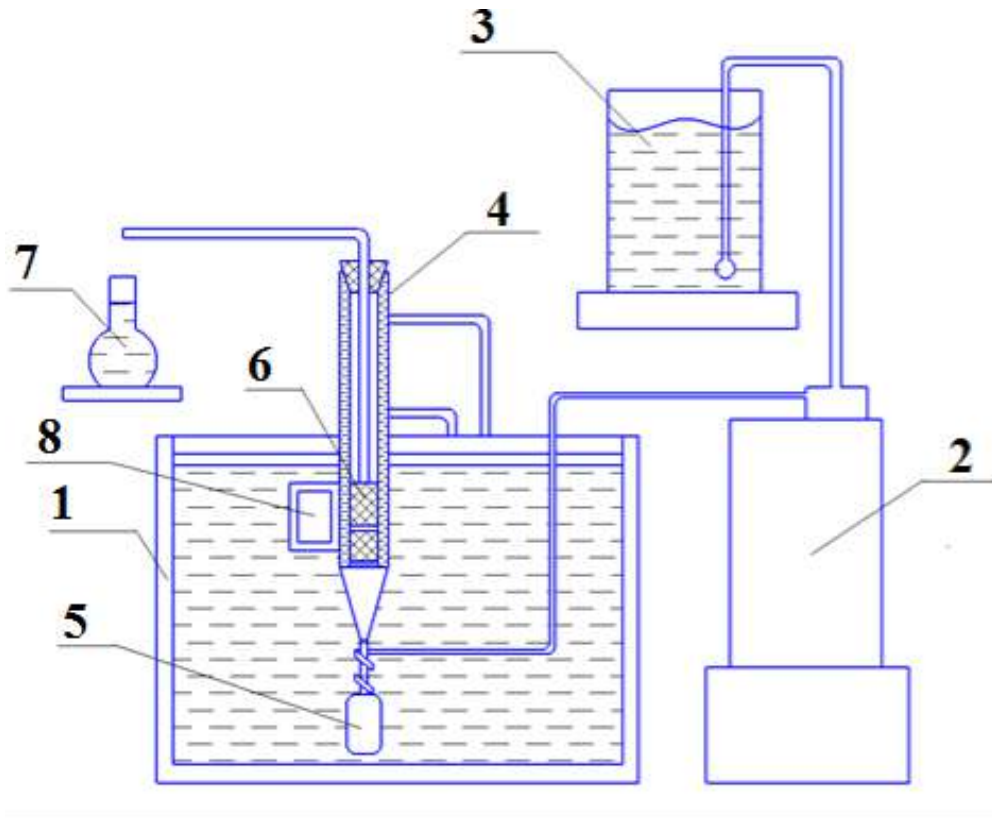


Рисунок 2.6 – Схема установки для проведения экспериментов по разложению H_2O_2 и окисления ПАВ в динамических условиях:

- 1 - термостат; 2 - насос-дозатор; 3 - емкость с модельной сточной водой;
4 - реактор с рубашкой; 5 - змеевик для подогрева воды; 6 – слой УММ; 7 – приемник очищенной воды; 8 – блок ультразвуковой обработки

Насосом-дозатором поршневого типа (2) модельную сточную воду подавали из емкости (3) в подогреватель (6), который представлял собой стеклянный змеевик, опущенный в термостат, в котором поддерживалась постоянная температура $70\pm 1^\circ\text{C}$ и блок ультразвуковой обработки. Из подогревателя вода попадала в реактор каталитического окисления. Реактор представлял собой цилиндрическую емкость высотой 35 см и внутренним диаметром 1,8 см, снабженную водяной «рубашкой». Для поддержания в реакторе заданной температуры в водяную «рубашку» подавали воду из термостата. На дне реактора установлена сетка, служащая опорой для слоя сорбента заданной высоты. Сверху слой сорбента прижимали перфорированной пластмассовой пластиной и стеклянной трубкой, вставленной в резиновую пробку, герметизирующую реактор. В реактор в качестве катализатора помещали 1-2 г предварительно подготовленного УММ (модифицированного или исходного), что составляло общую высоту слоя, равную 2-4 см.

Перед опытом исходный сорбент подготавливали следующим образом. Сначала сорбент промывали дистиллированной водой, для удаления мелкой пыли, и высушивали в течение 2 ч в сушильном шкафу при температуре 105°C .

Для опытов с пероксидом водорода без присутствия ПАВ в рабочем стакане готовили 2 л раствора пероксида водорода с концентрацией 100 мг/л из 3% раствора H_2O_2 . Предварительно перед добавлением окислителя в воду доводили ее рН раствором щелочи до 10,3, а после добавления необходимого раствора пероксида водорода рН устанавливали на уровне 10. Содержимое стакана переносили в мерную колбу на 2 л и уже в ней доводили объем раствора до метки, после чего переливали раствор снова в рабочий стакан.

Насосом из стакана в реактор подавали раствор, содержащий пероксид водорода и неонол, с расходом $w=0.47\pm 0,05$ л/ч. Раствор пропускали через слой сорбента и на выходе непрерывно в течение 3 ч отбирали пробы с периодичностью 30 мин в мерную колбу объемом 100 мл. Быстро охлаждали

и помещали в коническую колбу объемом 250 мл, где уже находились 10 мл KI 15% и 2 мл серной кислоты (1:4). Оставляли в темном месте на 10 мин и затем выделившийся йод титровали раствором тиосульфата натрия 0,05N и определяли содержание H_2O_2 по методике йодометрического титрования.

2.2.15. Модифицирование УММ ионами железа(II)

Для модифицирования выбрали образец УММ-750 с соотношением ПГ/ШК, равным 75/25, проявивший лучшие каталитические свойства.

В коническую колбу на 250 мл вносили заданную навеску (0.5 г) предварительно высушенного при $105^{\circ}C$ до постоянной массы образца УММ, заливали навеску спиртовым раствором $Fe(NO_3)_2$. Спиртовой раствор использовался для быстрого испарения растворителя. После испарения образцы прокаливали в токе аргона при $400-550^{\circ}C$. По истечении этого срока твердую фазу взвешивали, по изменению навески определяли содержание железа.

Модифицированные железом УММ использовали в процессах разложения пероксида водорода в статических условиях.

2.2.16. Определение содержания железа в растворах Общее железо

Использовали фотоколориметрический метод с сульфосалициловой кислотой

Приборы и реактивы:

Фотоколориметр КФК-2МП;

Сульфосалициловая кислота 10% раствор;

Аммиак, разбавленный раствор. Смешивали 200 мл концентрированного раствора и 300 мл H_2O ;

Стандартный раствор соли железа. Растворяли 8,634 г железоаммонийных квасцов в дистиллированной воде, к раствору добавляли 10 мг концентрированной H_2SO_4 и разбавляли в мерной колбе до 1 л, отбирали 100 мл полученного раствора, разбавляли в мерной колбе снова до 1 л. В 1 мл раствора содержится 0,1 мг железа.

Проведение анализа. В мерную колбу вместимостью 25 мл наливали 10 мл анализируемой воды. Затем в пробирку наливали 5 мл 10 % раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл раствора аммиака и содержимое пробирки перемешивали.

Через 10 мин измеряли оптическую плотность полученного раствора при $\lambda=440$ нм (в кювете $l=20$ мм) по отношению к холостому раствору. Холостой раствор содержал те же компоненты, только вместо сточной воды добавляли дистиллированную воду. Содержание железа находили по калибровочному графику, для построения которого из бюретки в мерные пробирки на 25 мл наливали 0,5; 3; 5; 7; 10 мл. Интенсивность окраски сравнивали через 10 мин после приготовления растворов.

Таблица 2.5 – Экспериментальные данные для построения калибровочной зависимости для определения концентрации общего железа

№ п.п.	C_{Fe} , мг/л	Оптическая плотность, D
1	50	0,079
2	300	0,393
3	500	0,602
4	700	0,917
5	1000	1,380

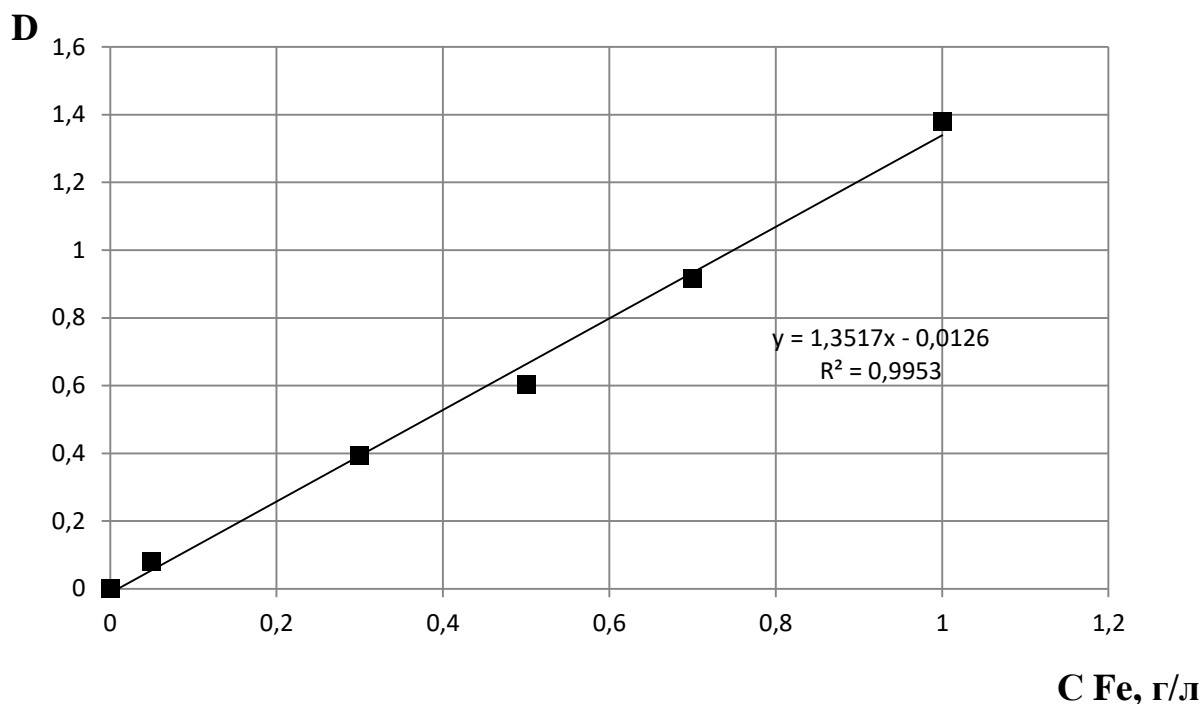


Рисунок 2.7 – Калибровочная зависимость для определения содержания общего железа в сточной воде при больших концентрациях (КФК-2МП, $\lambda = 440$ нм, $l = 20$ мм).

2.2.17. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ

Измерения элементного анализа образцов глины, шинной крошки и экспериментальных УММ выполнены на оборудовании ЦКП имени Д. И. Менделеева.

Определение элементного анализа образцов осуществляли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX или РФЛА) на приборе X-MAX INCA ENERGY (Oxford Instruments, Великобритания), включающем электронный микроскоп JSM 6510LV ("JEOL", Япония). Относительная погрешность прибора не более 10%.

С помощью рентгеновских лучей (в флуоресцентных анализаторах) или пучка электронов (в микроскопах) атомы анализируемого образца возбуждаются, в результате чего образец начинает флуоресцировать в

рентгеновском диапазоне длин волн электромагнитного излучения. Излучаемый спектр является характеристическим и однозначно соответствует элементному составу анализируемого образца. По наличию или отсутствию во вторичном спектре излучения образца характеристических линий того или иного элемента судят о наличии или отсутствии данного элемента в составе образца, а по амплитуде («яркости») соответствующих линий – о количественном содержании (концентрации) данного элемента [86]. Для проведения РФЛА образцы материала должны быть предварительно сформованы в таблетки (диаметр пуансона 5 мм).

2.2.18. Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота при 77 К

Эксперименты по низкотемпературной адсорбции–десорбции азота при 77 К на исходной глине и образцах УММ проводили на объемно-метрической установке ASAP 2020 MP (Micromeritics Instrument Corp., США) в ЦКП имени Д. И. Менделеева. Перед измерением изотерм проводили дегазацию образцов в два этапа: первый этап – дегазация при температуре 100⁰С в течение 30 мин при остаточном давлении не более 0,5 мм рт.ст., второй этап – дегазация при 300⁰С и остаточном давлении < 0.5 мм рт.ст. в течение 12 ч. Удельную поверхность ($S_{уд}$) образцов рассчитывали по уравнению БЭТ. Суммарный объем микро- и мезопор (V_s) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0,995. Объем микропор (W_0) был определен по уравнению Дубинина – Астахова. Объем мезопор был определен как разность суммарного объема мезо- и микропор (V_s) и объема микропор (W_0).

2.2.19. Методика проведения рентгенофазового анализа образцов УМА

Рентгенофазовый анализ был проведен в ИОНХ РАН. Регистрацию дифрактограмм всех образцов углеродно-минеральных материалов производили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK α -

излучение, Ni- фильтр, геометрия на отражение, детектор LYNXEYE) в интервале углов $2\theta = 0 \div 60^\circ$ с шагом $0,01125^\circ$ и временем накопления 0,30 с.

2.2.20. Термопрограммируемая десорбция аммиака

Кислотные свойства поверхности исходной глины и пиролизированных образцов изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) предварительно адсорбированного аммиака. Анализы выполнены в Ивановском ГХТУ на хемосорбционном анализаторе НЕОСИБ Хемосорб (г. Новосибирск). Предварительная подготовка образцов после взвешивания: предварительную продувку осуществляли при $100\text{--}150^\circ\text{C}$, а насыщение аммиаком при комнатной температуре. Газ-носитель – He. Температура $20\text{--}800^\circ\text{C}$, скорость нагрева $10^\circ/\text{мин}$.

Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков [87-88]. Точность определения количества десорбированного аммиака газохроматографическим методом составляет $\pm 5\%$. Количество кислотных центров: N_i (единиц/ м^2), распределенных по соответствующим максимумам термодесорбционных пиков – T_j , рассчитывали из значений площади под десорбционными кривыми по формуле:

$$N_i = \frac{6.02 \times 10^{23} \times S(T_j) \times V}{22400 \times S_{\text{уд}} \times \Sigma S(T_j) \times m} \quad (2.10)$$

где: $6.02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро; $S(T_j)$ – площадь под соответствующим максимумом на термодесорбционной кривой, мм^2 ; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность образцов (вычисленная по уравнению БЭТ по изотермам адсорбции азота при 77 К для каждого образца), $\text{м}^2/\text{г}$; $\Sigma S(T_j)$ – суммарная площадь пиков на термодесорбционной кривой, мм^2 ; m – масса навески исследуемого образца, г. Количество молей десорбированного аммиака

вычислялось как $V/22400$, где V – десорбированный объем аммиака (мл, НТД);

2.2.21. Определение значений ζ -потенциала коллоидных систем на основе УММ

Определение значений ζ -потенциала поверхности образцов углеродно-минерального адсорбента в дистиллированной воде производили с помощью прибора Malvern Zetasizer Nano ZS ("Malvern Instruments Ltd." [89, 90], Великобритания) при температуре 25 °С. Определение основано на измерении электрофоретической подвижности частиц с использованием эффекта Доплера. Раствор молекул или дисперсию частиц помещают в электрическое поле, под воздействием которого они перемещаются со скоростью, зависящей от их ζ -потенциала. Эту скорость измеряют с помощью запатентованной технологии МЗ-PALS (рассеяние света с фазовым анализом). Она позволяет рассчитать электрофоретическую подвижность, а из нее – ζ -потенциал [91].

Перед анализом гранулы измельчали в ступке и просеивали на лабораторных ситах, размер фракций составил 0,1 – 0,05 мм и менее 0,05 мм. Затем получали суспензии с концентрацией 1 г/л. Перед началом экспериментов растворы выдерживали в течении суток для установления фазового равновесия, рН= 6 . Измерения проводили 3–6 раз до получения сходящихся результатов. Ошибка опыта составила 2,2 %

2.2.22. Термогравиметрический анализ

Для проведения термогравиметрического анализа образцы УММ предварительно насыщали в эксикаторе при комнатной температуре парами воды до состояния равновесия. Термогравиметрический анализ полученных образцов в среде аргона проводили на термоанализаторе SDT Q600 (ТА

Instruments, США). Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА. Для измерения использовали корундовый тигель. Нагревание образцов проводили от комнатной температуры (22⁰С) до 800⁰С в потоке аргона со скоростью 10⁰/мин [92,93].

2.2.23. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ИК имени Г.К. Борескова СО РАН. Все эксперименты были выполнены на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS с использованием излучения AlK α ($h\nu=1486.6$ эВ). Шкала энергий связи ($E_{св}$) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней золота и меди Au4f_{7/2} (84.0 эВ) и Cu2p_{3/2} (932.67 эВ). Образцы наносились в виде порошка на двухсторонний проводящий медный скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывался с помощью метода внутреннего стандарта, в качестве которого использовалась C1s линия углерода ($E_{св}=284.8$ эВ), входящего в состав углеводородных включений поверхности образцов [94]. Дополнительно была проведена запись отдельных спектральных регионов элементов представленных в образцах с целью определения их химического состояния и концентрации на поверхности. Проводилась запись следующих спектральных линий: Mg2p, Al2p, Si2p, C1s, O1s и Fe2p. Все представленные спектры записывались при энергии пропускания анализатора – 20 эВ. Определение относительного содержания элементов на поверхности (катализаторов или образцов) и соотношение их атомных концентраций осуществлялось по интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий, откорректированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [95].

2.2.24. Планирование эксперимента. План Плакетта – Бермана

Для определения оптимальных параметров синтеза образцов УММ, которые обладали бы наилучшими эксплуатационными характеристиками в процессе адсорбционной очистки сточных вод от органических примесей и высокими каталитическими характеристиками в процессе Фентона-Раффа, был использован метод планирования эксперимента.

В качестве критериев оптимизации были выбраны y_1 - значения избыточной адсорбции НПАВ (неонол АФ 9-10) при его равновесной концентрации в водном растворе 50 мг/л и y_2 - значения степени разложения пероксида водорода в статических условиях (раздел 2).

В качестве независимых факторов были выбраны: z_1 - соотношение глина:шинная крошка (50:50 и 75:25); z_2 - температура пиролиза, °С (650-750 °С); z_3 - скорость нагрева, °/мин (5-10 °/мин); z_4 - продолжительность выдержки при температуре пиролиза, мин (30–60 мин); z_5 - пиролиз в среде азота или в герметичном реакторе с ограниченным количеством воздуха. Диапазон исследования параметров процесса был определен в предварительных экспериментах. Верхний и нижний уровни варьирования для каждого фактора были определены в предварительных экспериментах и в источниках ранее изученной литературы [96,97].

Для оптимизации использовали план Плакетта – Бермана [97].

Таблица 2.6 – План Плакетта – Бермана в натуральном масштабе

№ оп.	Соотношение глина:ШК	Температу- ра пиро- лиза, °С	Скорость нагрева, °/мин	Продолжитель- ность выдержки, мин	Среда
	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5
1	75:25	650	10	30	0
2	75:25	750	5	60	0
3	50:50	750	10	30	1
4	75:25	650	10	60	0
5	75:25	750	5	60	1
6	75:25	750	10	30	1
7	50:50	750	10	60	0
8	50:50	650	10	60	1
9	50:50	650	5	60	1
10	75:25	650	5	30	1
11	50:50	750	5	30	0
12	50:50	650	5	30	0

Применение плана Плакетта – Бермана позволяет получать отдельные оценки линейных ортогональных эффектов всех факторов с максимальной при данном числе опытов точностью, одинаковой для всех эффектов. На основе плана (таблица 2.6) была построена матрица планирования размером 12×6 в безразмерном масштабе (таблица 2.7).

Таблица 2.7 – Матрица планирования в безразмерном масштабе

№	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
1	+1	+1	-1	+1	-1	-1
2	+1	+1	+1	-1	+1	-1
3	+1	-1	+1	+1	-1	+1
4	+1	+1	-1	+1	+1	-1
5	+1	+1	+1	-1	+1	+1
6	+1	+1	+1	+1	-1	+1
7	+1	-1	+1	+1	+1	-1
8	+1	-1	-1	+1	+1	+1
9	+1	-1	-1	-1	+1	+1
10	+1	+1	-1	-1	-1	+1
11	+1	-1	+1	-1	-1	-1
12	+1	-1	-1	-1	-1	-1

В таблице 2.7 первый столбец, x_0 – фиктивная переменная, необходимая для расчета свободного члена уравнения и удобства преобразования матрицы.

Условия эксперимента приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Условия планирования эксперимента

	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5
Основной уровень, z_j^0	2	700	7,5	45	0.5
Интервал варьирования, Δz_j	1	50	2,5	15	0.5
+1	3	750	10	60	1
-1	1	650	5	30	0

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Выбор природной глины для синтеза УММ

Для приготовления УММ использовали природные глины: желтую Борщевскую, черную и серую Калиново-Дашковскую (К-Д). Их характеристики приведены в разделе 2.1.

Все образцы глин измельчали до фракции 0,25-1 мм. Глину с размером частиц <0,25 мм высушивали при 105°C до постоянной массы и в дальнейшем использовали для приготовления углеродно-минерального материала. В керамической чашке смешивали в различных массовых соотношениях глину и шинную крошку (90/10; 72/25; 65/35; 50/50), по 10 г каждой смеси. Затем в смесь добавляли по 5-7 мл воды, в зависимости от количества глины и начинали процесс формования полученной однородной массы. Все образцы формовали вручную, скатывая небольшие гранулы диаметром 2-3 мм. После этого гранулы помещали в сушильный шкаф, разогретый до температуры 105°C, и высушивали до постоянной массы. Затем гранулы помещали в керамические тигли с крышками и проводили пиролиз при 750°C в муфельной печи в течении 2 ч (1 ч на разогрев до 750°C и 1 ч выдерживания при 750°C). Гранулы после пиролиза в закрытых тиглях помещали в эксикатор с осушителем для охлаждения до комнатной температуре, затем пересыпали в закрытые бюксы.

3.1.1. Определение физико-химических и адсорбционных свойств УММ

Для исследования использовали образцы фракцией 0,25-0,5 мм. По методикам приведенным в разделе 2.2, определяли основные свойства, принятые для исследования различных адсорбентов. Результаты исследований приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты исследования основных характеристик исходных образцов Борщевской и Калиново-Дашковских глин, и полученных из них УММ с различным содержанием шинной крошки

Образец глины	СОЕа, мг-экв/г	СОЕк, мг-экв/г	Суммарная пористость по Н ₂ О, см ³ /г	Удельная поверхность по МГ, м ² /г	Емкость по бензолу, мг/г	Емкость по йоду, мг/г	Емкость по водяному пару мг/г
Исходная глина							
К-Д черная	1,44	0,7	0,37	26,3	136	78	256
К-Д серая	1,07	0,5	0,37	21,5	179	62	278
Борщевская желтая	2,37	0,5	0,47	8,6	252	117	322
УММ из смеси Борщевской желтой глины и шинной крошки в различных соотношениях							
90% глины и 10% шинной крошки	3,19	2,00	0,39	1,95	330	75	306
75% глины и 25% шинной крошки	3,37	2,14	0,54	3,8	370	109	197
65% глины и 35 % шинной крошки	3,01	2,09	0,51	2,5	333	75	250
50% глины и 50% шинной крошки	1.9	1.72	0,52	3,7	451	110	280

Продолжение таблицы 3.1

УММ из смеси К-Д черной глины и шинной крошки в различных соотношениях							
90% глины и 10% шинной крошки	1,16	1,81	0,49	1,95	100	62	96
75% глины и 25% шинной крошки	1,17	1,72	0,29	1,3	132	78	101
65% глины и 35 % шинной крошки	1,90	1,72	0,26	2,0	230	60	100
50% глины и 50% шинной крошки	0,98	1,17	0,26	1,62	244	141	105
УММ из смеси К-Д серой глины и шинной крошки в различных соотношениях							
75% глины и 25% шинной крошки	0,98	1,63	0,20	2,2	166	67	121
50% глины и 50% шинной крошки	1,33	1,17	0,22	1,9	232	75	114

Для всех глин характерно то, что анионная емкость значительно выше катионной. Для Борщевской глины анионная емкость составила 2,37 мг-экв/г, катионная – 0,5 мг-экв/г.

Значения суммарной пористости по воде всех исследованных образцов глины находились в диапазоне 0,37–0,47 см³/г. Наибольшей суммарной пористостью обладала желтая Борщевская монтмориллонитовая глина. Борщевская глина также обладала наибольшим объемом микро- и мезопор, об этом свидетельствует величина сорбции йода и бензола на этой глине. Судя по величине адсорбции паров воды на этой глине, она более гидрофильна по сравнению с черной и серой палыгорскитовыми глинами.

В этой же таблице содержатся результаты, полученные для УММ из смесей глин с различным соотношением шинной крошки.

Практически для всех образцов УММ характерно резкое увеличение их катионной обменной емкости (почти в 4 раза), причем она мало зависела от соотношения глина /шинная крошка.

Что касается анионной обменной емкости полученных УММ, можно отметить, что наибольшая её величина достигается для образца УММ из 75% желтой Борщевской глины и 25% ШК, она составила 3,37 мг-экв/г, что почти на 30% выше по сравнению с исходной глиной.

Несколько увеличилась суммарная пористость по воде для всех образцов УММ из смеси Борщевской желтой глины и шинной крошки, кроме образца, содержащего 10% ШК. Наибольшей величиной объема микро- мезопор, судя по равновесной адсорбционной емкости по бензолу, обладал образец с максимальным количеством ШК 50% в исходной смеси.

При использовании черной и серой Калиново-Дашковских глин для синтеза УММ, получили меньшую величину обменной емкости, как катионной, так и анионной по сравнению с УММ на основе Борщевской глины. По сравнению с исходными образцами глин все характеристики практически не изменились. За счет добавок шинной крошки в глину образцы УММ стали более гидрофобны, что следует из снижения величины сорбции паров воды почти вдвое на этих

образцах. Образцы УММ на основе Калиново-Дашковской черной глины отличались наибольшей гидрофобностью среди всех исследованных УММ.

У УММ на основе Калиново-Дашковских черной и серой глины уменьшилась также суммарная пористость по воде по сравнению с исходными глинами, вероятно, за счет уменьшения объема макропор и увеличения объемов мезо- и микропор (см. емкость по бензолу и йоду). Лучшим образцом УММ с использованием Калиново-Дашковской глины можно считать образец с соотношением глина/ШК, равным 65/35.

Образцы из серой глины по своим характеристикам мало отличались от образцов черной Калиново-Дашковской глины, поэтому из дальнейших исследований эти образцы были исключены.

По результатам анализа образцов УММ из исследованных глин для дальнейших экспериментов решено было выбрать образец УММ из смеси Борщевская желтая глина/ШК 75/25 мас. %, поскольку он имел максимальную суммарную пористость и максимальную обменную емкость и характеризовался наибольшим объемом мезо- и микропор в структуре. Этот образец также характеризуется наименьшим значением равновесной адсорбции паров воды среди всех УММ на основе Борщевской желтой глины, что говорит о его гидрофобности.

3.1.2. Каталитические свойства полученных образцов УММ

Каталитические свойства полученных УММ с использованием различных глин в реакции разложения пероксида водорода исследовали с использованием методик из раздела 2.2. Результаты приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты экспериментов по разложению пероксида водорода на природных глинах разного месторождения и полученных из них УММ ($C_{\text{нач}} \text{H}_2\text{O}_2=150$ мг/л, pH раствора 10; N р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3=0,0463$ г-экв/л, $V_{\text{пробы}}= 50$ мл, $m_{\text{сорбента}}= 0,1$ г, время контакта 1 ч, 70°C)

Образец	V р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$C_{\text{ост}} \text{H}_2\text{O}_2$, мг/л	Степень разложения H_2O_2 , % отн.
Исходные компоненты			
К-Д черная	6,3	99,2	33,9
К-Д серая	7,6	119,5	20,3
Борщевская желтая	5,1	80,3	46,5
ШК	8,5	144,5	4
УММ из смеси Борщевской желтой глины и шинной крошки в различных соотношениях			
90% глины и 10% ШК	6,0	83	56
75% глины и 25% ШК	2,5	39	73,7
65% глины и 35% ШК	4,5	71	47
50% глины и 50% ШК	7,0	110	27
УММ из смеси К-Д черной глины и шинной крошки в различных соотношениях			
90% глины и 10% ШК	5,1	80,3	53,5
75% глины и 25% ШК	4,8	75,6	49,6
65% глины и 35 % ШК	5,6	88,2	58,8
50% глины и 50% ШК	7,4	116,5	22,3
УММ из смеси К-Д серой глины и шинной крошки в различных соотношениях			
75% глины и 25% ШК	6,9	108,6	27,6
50% глины и 50% ШК	7,1	111,8	25,5

Из результатов, приведенных для исходных глин, следует, что исходная Борщевская монтмориллонитовая глина разлагает пероксид водорода в наибольшей степени по сравнению с Калиново-Дашковскими глинами. При сопоставимых условиях степень разложения H_2O_2 после контакта раствора пероксида водорода с начальной концентрацией 150 мг/л в течении 1 ч составила 46,5%. Серая Калиново-Дашковская глина показала худший результат по

сравнению с черной глиной того же месторождения, вероятно потому, что судя по цвету, в черной Калиново-Дашковской глине содержится большее количество природного углерода, чем в серой глине.

Каталитическую активность Борщевской монтмориллонитовой глины в реакции разложения пероксида водорода можно объяснить наличием ионов железа в ее составе [71]. Достигнутый уровень степени разложения H_2O_2 на Борщевской желтой глине (46,5) немного выше значения степени разложения, полученного ранее в сопоставимых условиях с использованием активированного угля БАУ (43%) [84]. При использовании УММ на основе Борщевской желтой глины и шинной крошки (75:25) была получена степень разложения пероксида водорода в этих же условиях, равная 74%.

При тех же условиях при синтезе УММ на основе Калиново-Дашковской черной глины лучшим соотношением глина: шинная крошка является 65:25. Степень разложения H_2O_2 на этом образце составила 59%, что меньше, чем величина, достигнутая при использовании УММ на основе Борщевской желтой глины (75:25), но тем не менее лучше, чем при использовании активного угля БАУ. УММ на основе Калиново-Дашковской серой глины показали худшие результаты по сравнению с образцами на основе черной глины того же месторождения. Значения степени разложения пероксида водорода на этих образцах составили 25,5% и 27,6%. Этот результат соответствует степени разложения H_2O_2 на исходной Калиново-Дашковской серой глине, поэтому эти образцы УММ были исключены из дальнейшего рассмотрения.

В связи с полученными результатами, показавшими высокую каталитическую активность УММ ручного формования, в дальнейшем решено было изготовить образец УММ из смеси желтой Борщевской глины и ШК 75/25% методом экструзионного формования, согласно методики в разделе 2. Дальнейшие исследования проводили на образцах экструзионного формования.

3.2. Синтез образцов УММ на основе борщевской желтой глины

Высушенную Борщескую желтую глину вручную смешивали с измельченной шинной крошкой (фракция 0,5 – 1 мм) и дистиллированной водой до образования однородной массы. Смесь загружали в экструдер для формования через фильеру с 6 отверстиями диаметром 5 мм. Продукт формования сушили при 105°C до постоянной массы для придания материалу прочности.

Для синтеза всех образцов было взято по 50 г сухих гранул. Материал засыпали в кварцевый реактор на ситчатую тарелку. Высота насыпного слоя составляла 18 см. Пиролиз образцов проводили при температуре 350 – 800°C с шагом в 50°C. Температура в слое контролировалась термопарой. Скорость нагрева регулировали трансформатором и рассчитывали из условия, что содержимое реактора должно достичь заданной температуры в течении 1 ч. Гранулы выдерживали еще 1 ч при заданной температуре, затем отключали нагрев и давали материалу остыть до 100°C.

Полученные образцы УММ извлекали из реактора, помещали в бюксы с притертой крышкой, которые в дальнейшем хранились в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция. После охлаждения до комнатной температуры образцы УММ измельчали до фракции 0,5 – 1 мм. В дальнейшем образцы обозначали в соответствии с температурой, при которой проводили пиролиз материала. Например: УММ-350, УММ-400 и т.д.

3.2.1.Элементный анализ

В таблице 3.3 представлены элементные составы исходных материалов для получения УММ.

Таблица 3.3 – Элементный состав исходных материалов

Компонент	Элементный состав, мас. %									
	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	S	Zn
Исходная глина	10,28	51,56	2,94	5,32	18,67	1,44	1,80	7,82	-	-
Измельченная автомобильная резина	89,44	6,97	-	0,10	0,31	-	-	-	1,22	2,00

В процессе работы было синтезировано 10 образцов УММ с температурой пиролиза в диапазоне 350–800°C, продолжительность нагревания – 1 ч, продолжительность изотермической выдержки при достигнутой температуре – 1 ч. В таблице 15 представлен элементный анализ полученных УММ, который был выполнен в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева по методике, описанной в разделе 2. Пример энергодисперсионных спектров образцов УММ приведен в Приложении 3.

Таблица 3.4 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов УММ

T _{пир} , °C	Элементный состав, мас. %										
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Zn	Na
350	30,59	44,80	2,03	3,56	13,46	0,37	0,93	0,80	2,77	0,69	-
400	24,94	44,99	2,37	4,34	16,65	0,28	1,00	1,29	3,38	0,78	-
450	33,79	41,28	2,02	3,45	13,43	0,48	0,85	0,95	2,76	1,00	-
500	17,54	48,55	3,34	4,82	18,40	0,20	1,13	1,72	3,91	0,40	-
550	28,43	42,47	2,38	3,91	15,51	0,39	0,99	1,49	3,81	0,62	-
600	31,34	42,07	2,12	3,46	13,01	0,46	0,83	3,23	3,09	0,38	-
650	43,80	35,84	1,42	2,71	10,54	0,37	0,60	1,56	2,54	0,62	-
700	29,62	42,16	2,31	3,82	15,21	0,17	0,93	2,22	2,99	0,34	0,23
750	33,50	40,02	2,05	3,66	13,63	0,42	1,04	2,06	3,07	0,54	-
800	47,77	32,51	1,60	2,55	9,71	0,39	0,65	2,36	2,35	0,12	-

Из представленных данных следует, что исходная глина содержала в своем составе 7,8 мас. % Fe, тогда как пиролизованные образцы содержали железо в диапазоне 2,3–3,9 мас. %. Разброс данных по содержанию углерода в образцах УММ объясняется, по-видимому, тем, что углерод распределялся по поверхности глины не равномерно.

3.2.2. Исследования текстуры образцов методом низкотемпературной адсорбции азота

На рисунке 3.1 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота при -196°C на образцах исходной глины и образцах УММ, пиролизованных при различных значениях температуры.

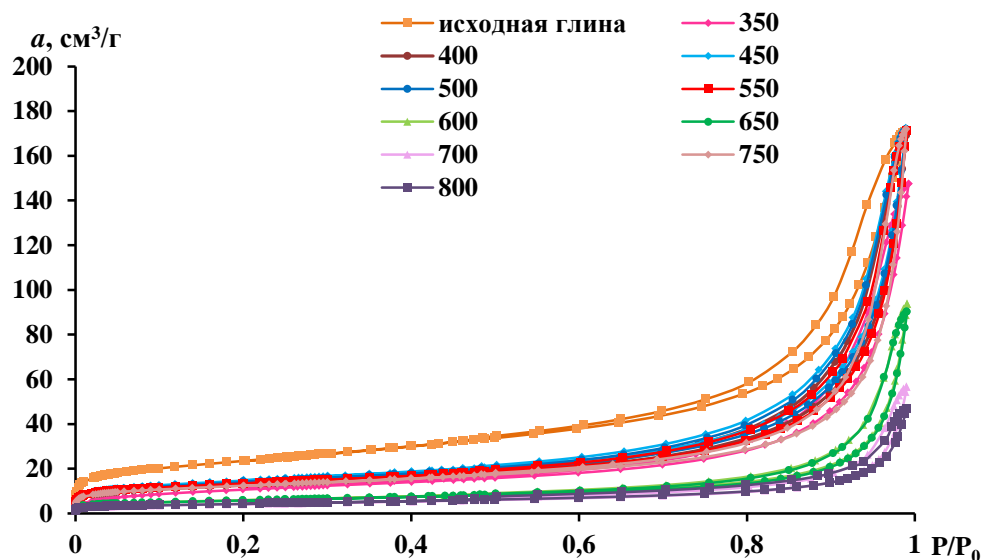


Рисунок 3.1 – Изотермы адсорбции-десорбции азота при -196°C на исходной глине и образцах УММ, пиролизованных при различных значениях температуры

Как следует из рисунка 3.1, величина адсорбции азота на образцах УММ с ростом температуры пиролиза уменьшается.

На рисунке 3.2 представлены дифференциальные кривые распределения объемов пор образцов УММ и исходной глины по их диаметрам. Распределение пор по диаметрам для образцов УМА определяли по методу Барретта – Джойнера

– Халенды (ВН), используя в качестве исходных данных десорбционной ветви изотермы адсорбции азота при 77 К. В качестве диаметра рассматривалась ширина щелевидной поры монтмориллонита.

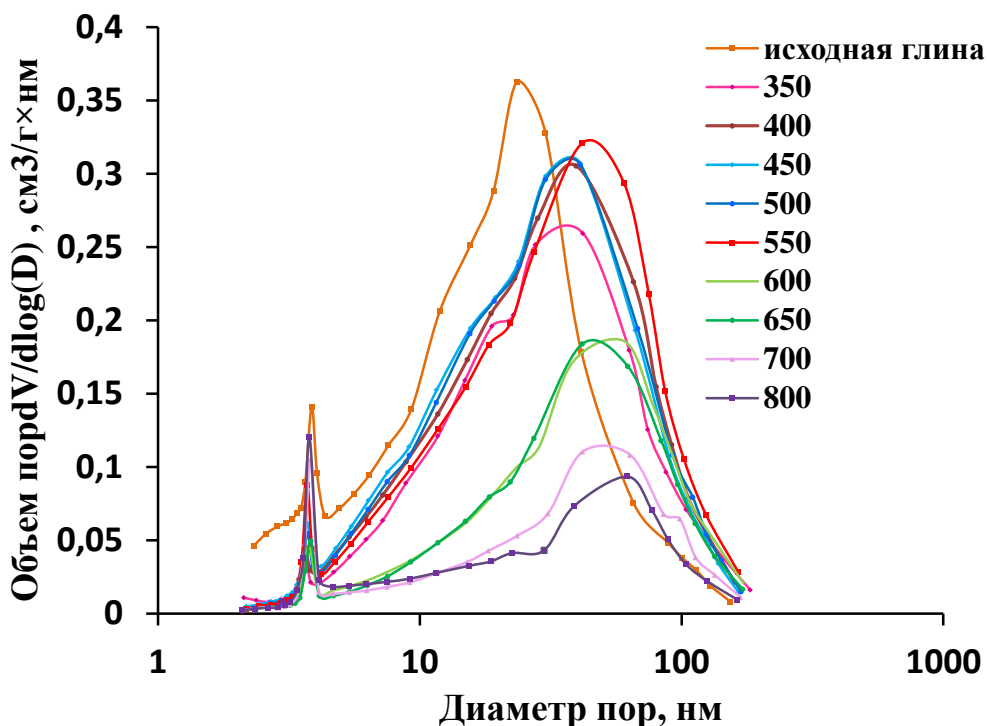


Рисунок 3.2 – Дифференциальные кривые распределения объемов пор образцов по их диаметрам для исходной глины и образцов УММ (по адсорбционной ветви изотермы)

Текстурные характеристики глины и образцов УММ, рассчитанные на основании изотерм адсорбции азота при 77 К, приведены в таблице 3.5. Здесь же приведены значения суммарного объема пор по воде и объема сорбирующих пор по парам бензола.

Таблица 3.5 – Текстурные характеристики образцов УММ

Температура пиролиза, °С	Суммарный объем пор, V_{Σ} , см ³ /г	Объем сорбирующих пор по C_6H_6 , см ³ /г	Характеристики, рассчитанные по изотермам адсорбции N_2 при 77 К				
			$S_{уд. по БЭГ}$, м ² /г	Суммарный объем микро- и мезопор, V_s , см ³ /г	Объем пор, см ³ /г		Средний диаметр мезопор, ВЛН, нм
					микро-, W_0	мезо-	
Исх. глина	-	-	83,7	0,24	0,03	0,21	14,1
350	0,39	0,18	39,9	0,21	0,02	0,19	22,2
400	0,41	0,21	45,3	0,24	0,02	0,22	22,6
450	0,34	0,26	52,2	0,24	0,02	0,22	21,2
500	0,44	0,36	49,6	0,35	0,02	0,33	22,1
550	0,48	0,40	47,3	0,24	0,02	0,22	24,1
600	0,37	0,35	21,2	0,13	0,01	0,12	28,6
650	0,37	0,43	20,6	0,13	0,01	0,12	28,6
700	0,30	0,38	14,8	0,08	0,01	0,07	25,4
750	0,50	0,29	29,8	0,14	0,01	0,13	26,7
800	0,23	0,20	15,2	0,06	0,01	0,05	21,0

Данные, представленные на рисунках 3.1, 3.2 и таблице 3.5 свидетельствуют об уменьшении удельной поверхности материалов и объемов пор с ростом температуры пиролиза образцов по сравнению с исходной глиной. Объем микропор, как у исходной глины, так и у образцов УММ незначителен. Таким образом, объекты исследования имели мезопористую структуру, причем диаметры сорбирующих пор у глины и у УММ составили 6-7 нм (узкие пики на рисунке 3.2) и 10-100 нм (широкие пики на рисунке 3.2). Существенные отличия в значениях объема мезопор проявились после пиролиза гранул при температурах >

600 °С (исключением был образец УММ-750). Причиной снижения объема мезопор, очевидно, было отложение пироуглерода в мезопорах.

Данные, представленные в таблице 16, свидетельствуют о снижении общей пористости и объемов пор образцов УММ, полученных при 600°С и более высоких температурах. Значения V_{Σ} и объема сорбирующих пор по C_6H_6 хорошо коррелируют друг с другом. Данные текстурных характеристик, рассчитанные по изотермам адсорбции N_2 при 77 К, выглядят несколько заниженными. Например, образец УММ-750 имеет низкое значение V_s , но вместе с тем сорбент хорошо поглощал исследуемые вещества из насыщенных паров (бензол). Такое явление, как сорбция насыщенных паров при незначительном количестве пор, в работе [98] объяснено с позиций капиллярной конденсации. Если в сорбирующем материале присутствуют супермезопоры, переходящие в капилляры, сорбционный метод БЭТ не имеет возможность их фиксировать, так как осуществляется совсем иной механизм сорбции – капиллярная конденсация паров [99].

Значения среднего диаметра мезопор, рассчитанного методом ВЈН при использовании в качестве исходных данных адсорбционную ветвь изотермы, говорят о том, что как исходная глина, так и образцы УММ обладали мезопористой структурой, причем средний диаметр мезопор образцов УММ был в 1,5-2,0 раза выше по сравнению с таковым у глины.

3.2.3. Рентгенофазовый анализ

Для исходной Борщевской желтой глины и образцов УММ на ее основе был выполнен рентгенофазовый анализ в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2.

Результаты рентгенофазового анализа исходной глины и образцов УММ представлены на рисунках 3.3 и 3.4. Для сравнительной характеристики наблюдаемых процессов, нами были исследованы превращения, которые претерпевает использованный тип глины при нагревании (в тех же условиях, что и образцы УММ) в интервале 100–750°С.

На рисунке 3.3 приведены дифрактограммы исходной глины, а также её образцов, подвергнутых отжигу. Как видно из рисунка 3.3, с повышением температуры до 600⁰С, главным образом, наблюдаются процессы, связанные с дегидратацией и аморфизацией монтмориллонита. В остальных интервалах температуры, при которой был проведен отжиг исходной глины, фазовый состав образцов практически не изменялся.

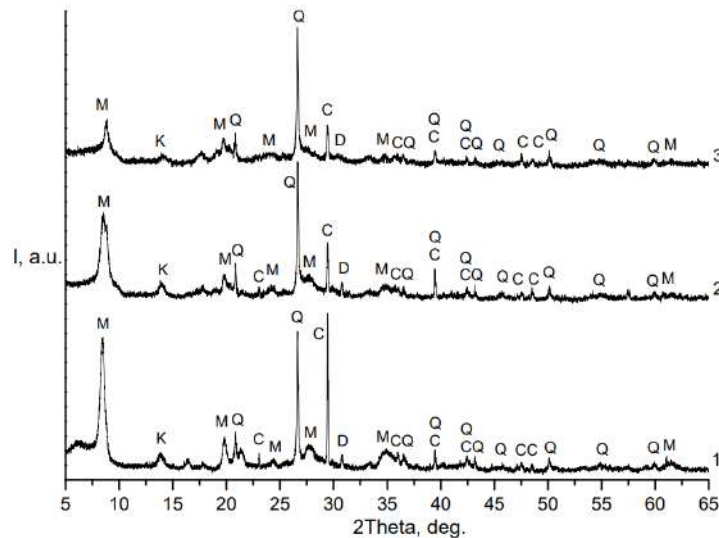


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы образца исходной глины (1), а также глины, отожженной при 500 и 600 °С (2 и 3), соответственно. М – монтмориллонит, К – каолинит, С – кальцит, Q – кварц, D – доломит

Низкоинтенсивные рефлексы на дифрактограмме исходной глины в области $2\theta = 16\div 18^\circ$ не могут быть идентифицированы однозначно, а рефлекс при $2\theta = 21,4^\circ$, по-видимому, может быть отнесен к фазе кристобалита.

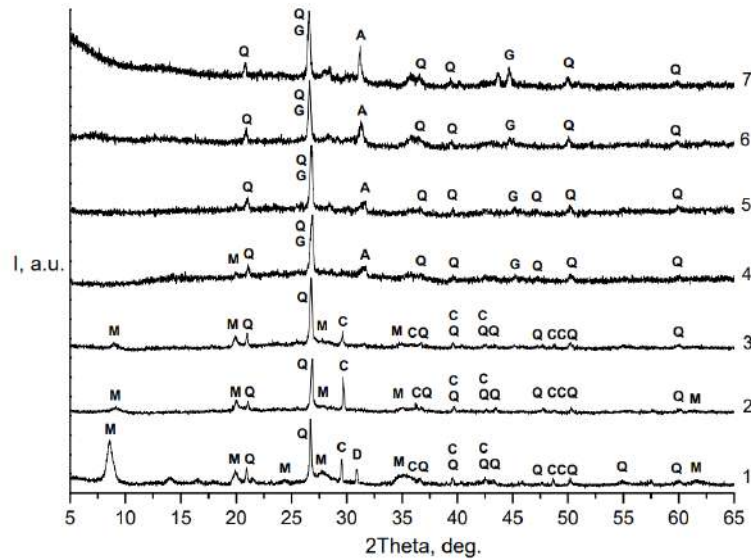


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы образцов глины, подвергшихся отжигу с шинной крошкой в герметичном реакторе с ограниченным количеством воздуха: при 350 (1), 400 (2), 550 (3), 600 (4), 650 (5), 700 (6) и 800 (7) °С, соответственно.

Приведено отнесение только основных рефлексов. На рисунке 3.4: М – монтмориллонит, С – кальцит, Q – кварц, D – доломит, G – графит, А – акерманит

Из дифрактограмм образцов глины, отожденных с шинной крошкой видно, что с ростом температуры наблюдается значительная аморфизация фазы монтмориллонита (рисунок 3.4), которая происходит при более низкой температуре, чем в случае с отжигом чистых образцов исходной глины (рисунок 3.3). Это же касается и других минеральных компонентов. Так, в образцах УММ-400 и УММ-600, полученных при отжиге при 400⁰С и 600⁰С, уже не наблюдаются рефлексы доломита и кальцита, соответственно, температуры диссоциации которых лежат в более высоких областях значений температуры. Образование фазы графита наиболее выражено на образцах, полученных при 600⁰С и выше, что заметно по расщеплению рефлекса $2\theta = 26,6^{\circ}$. При этой же температуре начинается образование твердого раствора на основе алюмосиликата акерманита $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (ряд уширенных рефлексов при $2\theta \approx 31,4^{\circ}$), содержание и кристалличность которого увеличивается с ростом температуры, что особенно заметно на кривых 6 (700⁰С) и 7 (800⁰С). Для выяснения влияния образующегося

алюмосиликата (в случае образцов, пиролизированных при 600⁰С и выше) на сорбционные свойства полученных УММ в изучаемой системе необходимы дальнейшие исследования.

3.2.4. Определение значений ζ -потенциала поверхности образцов УММ

Для испытаний использовали десять образцов, пиролизированных при различной температуре.

Результаты измерения ζ -потенциала коллоидных систем на основе УММ представлены в таблице 3.26 в приложении.

На рисунке 3.5 представлены данные зависимости в координатах $\zeta = f(t)$.

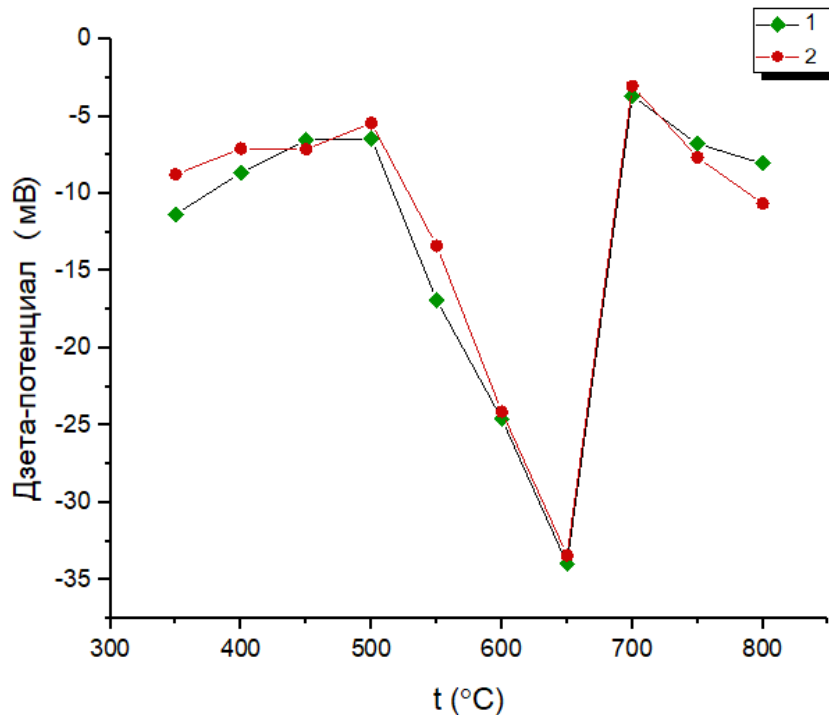


Рисунок 3.5 – Зависимость дзета-потенциала исследуемого материала от температуры пиролиза образцов углеродно-минерального материала:

1 – размер частиц 0,1-0,05 мм; 2 – размер частиц <0,05 мм.

Представленные результаты показывают, что влияние размера частиц УММ на значение ζ -потенциала исследуемого материала незначительно, в температурном диапазоне 500 – 700 °С наблюдается резкий скачок дзета-потенциала. Данное явление может быть обусловлено образованием в процессе

пиролиза на поверхности монтмориллонита углеродных соединений, которые влияют на значение ζ -потенциала. Наличие аморфного углерода и графита в полученных сорбентах доказано результатами рентгенофазового анализа (см. п. 3.4.3). Так же можно заметить, что с ростом температуры пиролиза образцы становятся более аморфными. Наряду с узкими кристаллическими рефлексам на рентгенограммах видны широкие гало в области малых углов для образцов УММ, пиролиз которых проводился при 750 и 800°. Отрицательный заряд может свидетельствовать о наличии на поверхности УММ карбоксильных групп [100,101]. Из результатов также следует, что образец, пиролизированный при 650 °С, образует стабильный коллоидный раствор (значение ζ -потенциала -33,97 мВ), частицы которого обладают высоко-заряженной поверхностью, а значит устойчивы к агрегации. Коллоидные системы, образованные другими образцами, не достигают значения ζ -потенциала, равного 30 мВ (положительного или отрицательного), что свидетельствует о низкой устойчивости к агрегации [102].

3.3. Адсорбционные свойства полученных УММ

3.3.1. Адсорбция паров воды на УММ

Опыты по адсорбции паров воды проводили в соответствии с методикой, описанной в главе 2.2.

Для сравнения адсорбционной активности полученных УММ была определена кинетическая кривая адсорбции H_2O для исходной глины. Результаты по адсорбции паров воды на исходном формованном материале приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Результаты эксперимента по адсорбции паров воды на исходной глине до пиролиза при 20°C. ($m_{\text{глины}} = 0,5 \text{ г.}$). Значение относительного давления паров воды при насыщении – $p/p_s = 0,98$.

Масса адсорбированной воды $\Delta m = m_{\text{после}} - m_{\text{до}}$, г	Величина адсорбции a_t , мг/г	Время, ч
0,011	22	1
0,028	56	2
0,034	68	3
0,038	76	4
0,043	86	5
0,081	162	24
0,126	252	48
0,132	264	72
0,132	264	96

Кинетическая кривая адсорбции паров воды при 20°C на исходной глине представлена на рисунке 3.6

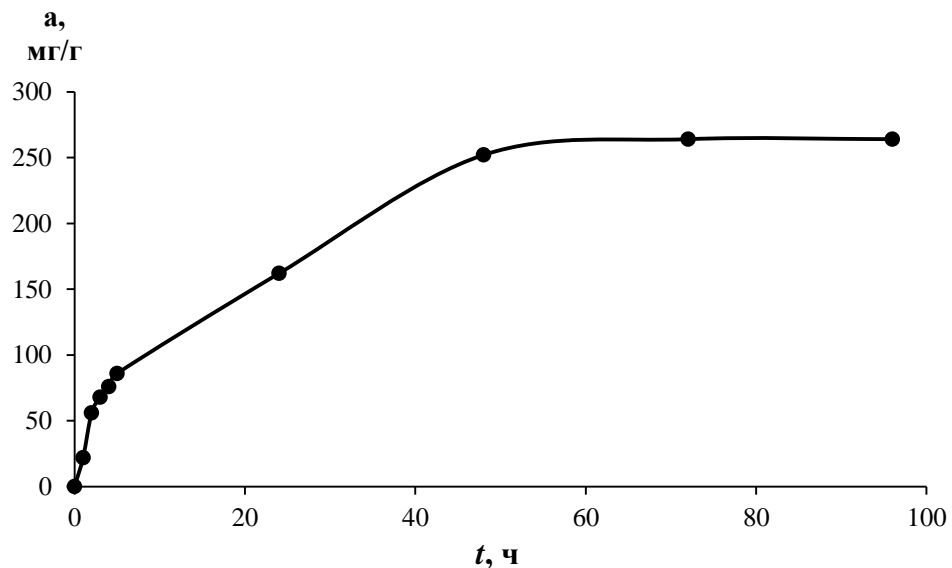


Рисунок 3.6 – Кинетическая кривая адсорбции паров воды при 20°C на исходной глине при $P/P_s = 0,98$

Из графика, представленного на рисунке 3.6 видно, что в первые пять часов процесс шел наиболее интенсивно. Равновесие наступило через 72 ч от начала эксперимента, значение равновесной величины адсорбции паров воды на образце составило 264 мг/г при $P/P_s = 0,98$.

Полученная кинетическая кривая была проанализирована с помощью моделей внутридиффузионной и химической кинетики. На приведенных далее рисунках показаны кинетические кривые адсорбции паров воды на исходной глине, обработанные по моделям внутридиффузионной кинетики, кинетическим моделям псевдопервого и псевдовторого порядков и по уравнению Еловича [103].

Пригодность использования кинетических моделей определяли методом линеаризации данных в координатах их интегральных уравнений и статистического анализа с определением коэффициентов детерминации.

Поскольку во время контакта с водяным паром гранула адсорбента находилась в среде исследуемого пара, скорость его подвода к поверхности (т.е. внешняя диффузия) не могла лимитировать скорость адсорбции. В этих условиях лимитирующим звеном является внутренняя диффузия. Особенность процессов, лимитируемых внутренней диффузией, состоит в том, что их скорости сильно зависят от пористости адсорбента, и в том, что диффузионное сопротивление увеличивается со временем по мере протекания адсорбции, что обусловлено удлинением пути диффузии внутри частицы. При феноменологическом описании внутридиффузионной кинетики физической адсорбции обычно применяется модель квазигомогенного пористого тела [104].

При диффузии в сферу применяется уравнение второго закона Фика. Кинетическая кривая выражается уравнением:

$$\gamma(t) = \frac{a_t}{a_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} [\exp(-n^2\tau)/n^2], \quad (3.1)$$

где $\gamma(t)$ – относительная величина адсорбции, a_t – средняя по частице величина адсорбции в момент времени t , a_e – равновесная величина адсорбции; $\tau = \pi^2 D_e t/R^2$, $n = 1,2,3,\dots$ – ряд целых натуральных чисел; D_e – эффективный коэффициент диффузии, R – радиус гранулы.

Значения эффективного коэффициента диффузии, D_e рассчитываются по формуле [105]:

$$D_e = K \frac{R^2}{\pi^2 \cdot t_{0,5}}, \quad (3.2)$$

где R – радиус зерна сорбента; $t_{0,5}$ – время достижения $\gamma = 0,5$; K – коэффициент, зависящий от формы гранул, для сферического зерна $K = 0,308$.

В области малых γ величина $\gamma(t)$ пропорциональна $(D_e t)^{1/2}$. Причем на практике [105] эта зависимость в удовлетворительном приближении выполняется до $\gamma = 0,6-0,7$.

Результаты графической обработки экспериментальных данных в координатах $\gamma = f(t^{1/2})$ представлены на рисунке 3.7 для исходной глины.

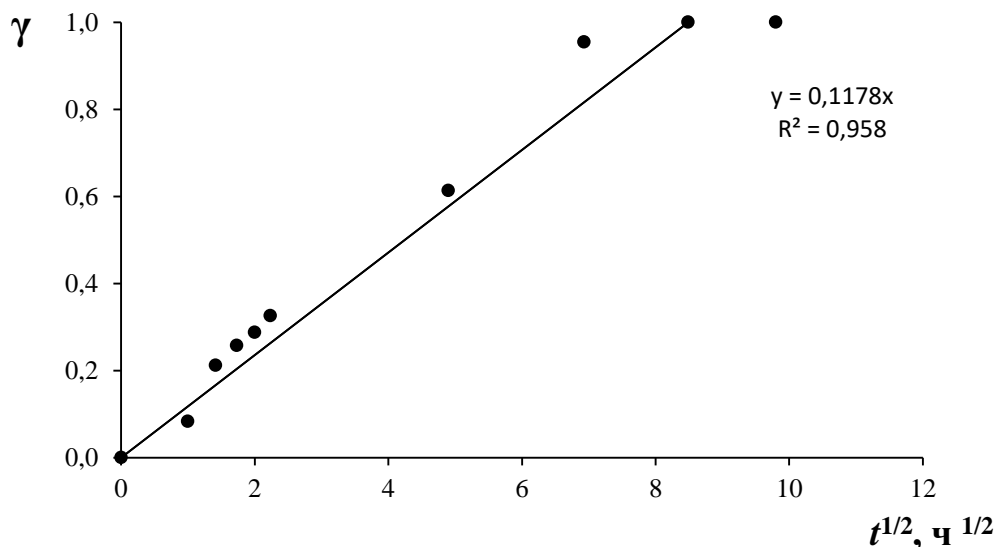


Рисунок 3.7 – Кинетическая кривая адсорбции паров воды на исходной глине в координатах $\gamma = f(t^{1/2})$

Адсорбция паров воды на исходном формованном материале в координатах $\gamma = f(t^{1/2})$ характеризуется линейной зависимостью, при этом значение коэффициента линейной корреляции было недостаточно высоко (0,96). Это говорит о том, что скорость адсорбции паров воды определяет не только внутренняя диффузия, но и взаимодействие с доступными активными центрами поверхности.

Для описания кинетики сорбции водяного пара также были использованы кинетические модели псевдопервого и псевдовторого порядков, позволяющие выявить влияние адсорбции на активных центрах поверхности. Определение скорости процесса сорбции псевдопервого порядка производили по уравнению Лагергрена в логарифмической форме, предложенной в работе [106]:

$$\ln(a_e - a_t) = \ln a_e - k_1 t, \quad (3.3)$$

где a_t – текущая величина сорбционной емкости за время t , мг/г; a_e – сорбционная емкость при равновесии, мг/г; k_1 – константа скорости адсорбции, ч⁻¹.

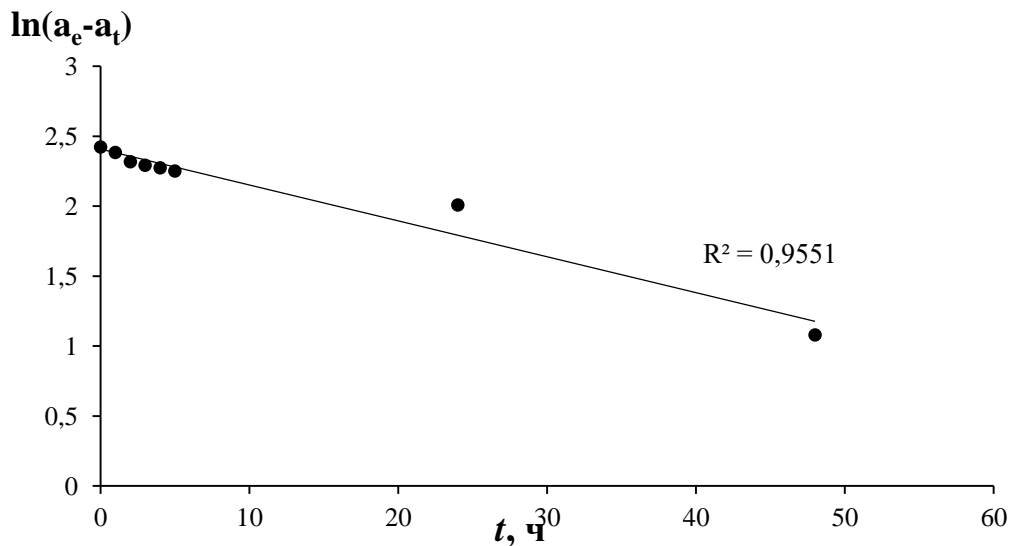


Рисунок 3.8 – Кинетическая кривая адсорбции паров воды на исходной глине в линейных координатах уравнения псевдо – первого порядка

Модель псевдо-второго порядка в линейной форме может быть представлена уравнением [106, 107]:

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_e^2} + \frac{1}{a_e} t \quad (3.4)$$

где k_2 – константа скорости (1/с); .

На рисунке 3.9 представлена зависимость $t/a_t - t$ для адсорбции паров воды на исходной глине.

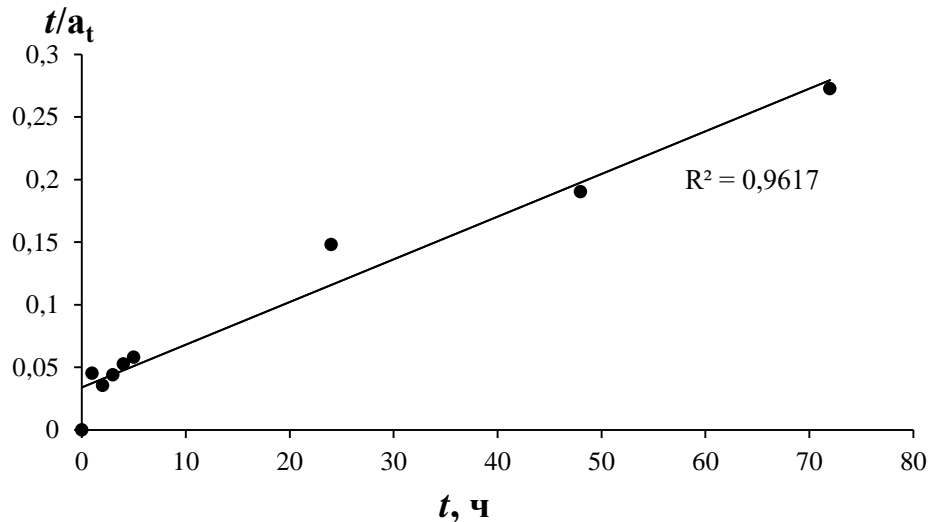


Рисунок 3.9 – Кинетическая кривая адсорбции паров воды на исходной глине в линейных координатах уравнения псевдо – второго порядка

Экспоненциальная модель С.Ю. Еловича описывает случаи гетерогенной сорбции на твердых поверхностях [108] с учетом увеличивающегося в процессе сорбции количества поверхностных активных центров (ПАЦ) в экспоненциальном порядке за счет формирования второго, третьего и так далее адсорбционных слоев.

Уравнение Еловича, упрощенное Ченом и Клейтоном [109,110], имеет следующий вид:

$$a_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t, \quad (3.5)$$

где a_t - текущая величина адсорбции (мг/г), α – константа начальной скорости сорбции (мг/г·мин); β – десорбционная константа.

На рисунке 3.10 приведена кинетическая кривая адсорбции паров воды на исходной глине в линейных координатах уравнения Еловича.

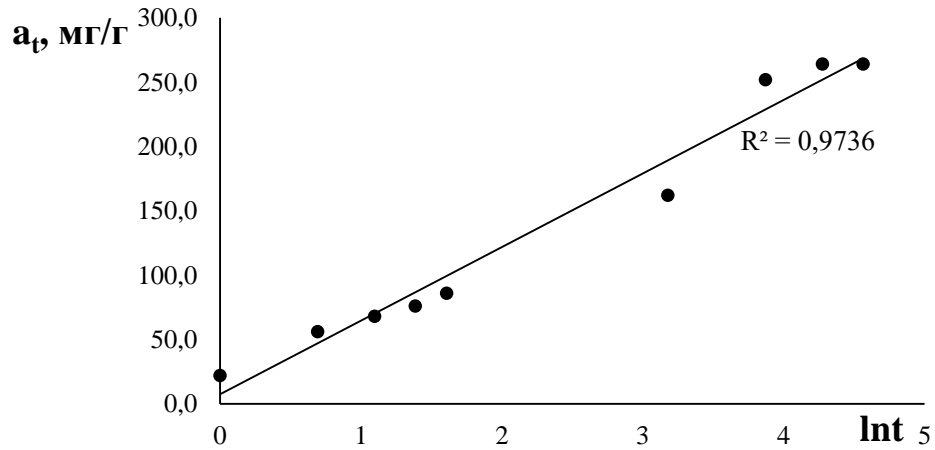


Рисунок 3.10 – Кинетическая кривая адсорбции паров воды на исходной глине в линейных координатах уравнения Еловича

Из приведенных выше результатов обработки экспериментальных данных по различным моделям следует, что наибольшее значение коэффициента детерминации было получено при использовании уравнения Еловича.

Для всех УММ были получены изотермы адсорбции паров воды при 20 °С.

Перед измерением образцы дегидратировали при 105°С до постоянной массы. Результаты исследования приведены на рисунке 3.11 и таблице 3.27 в приложении 5.

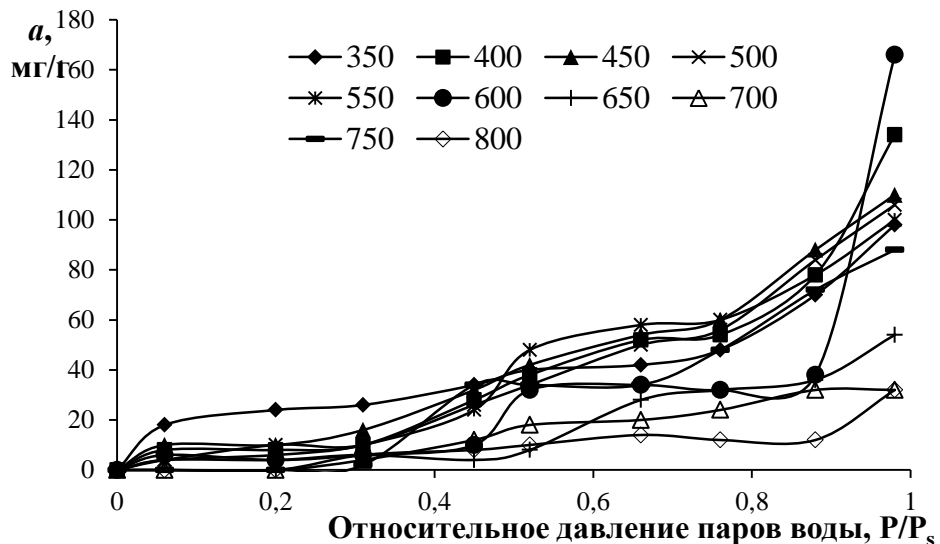


Рисунок 3.11 – Изотермы адсорбции паров воды при 20°С на образцах УММ, полученных при различных температурах пиролиза

По общей тенденции, все образцы показали снижение количества адсорбированной воды по сравнению с исходным, не подвергшемся пиролизу, образцом. Такое снижение можно объяснить тем, что в процессе пиролиза поверхность монтмориллонита покрывается углеродом, что приводит к гидрофобизации материала, и с ростом температуры этот процесс протекает с большей полнотой.

На рисунке 3.12 показаны начальные участки изотерм в области малых относительных давлений.

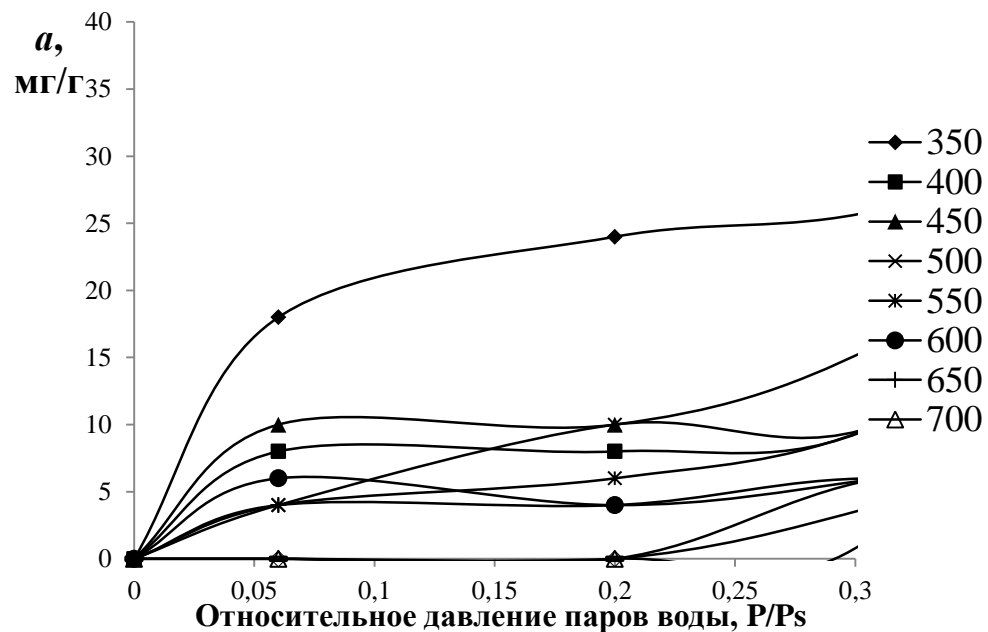


Рисунок 3.12 – Начальные участки изотерм адсорбции паров воды на пиролизованных образцах УММ

Наличие выпуклого участка на изотерме адсорбции паров воды образцами говорит о том, что в области малых относительных давлений адсорбция происходит преимущественно на первичных адсорбционных центрах (ПАЦ), которыми являются катионы металлов и протоны гидроксильных групп монтмориллонита. Если допустить, что они энергетически однородны, то для описания начальных участков изотерм адсорбции паров воды пиролизованными образцами и определения числа ПАЦ можно применить уравнение Ленгмюра. На рисунке 3.13 приведена зависимость числа ПАЦ, рассчитанных по уравнению Ленгмюра (a_m , мг/г), от температуры пиролиза образцов УММ.

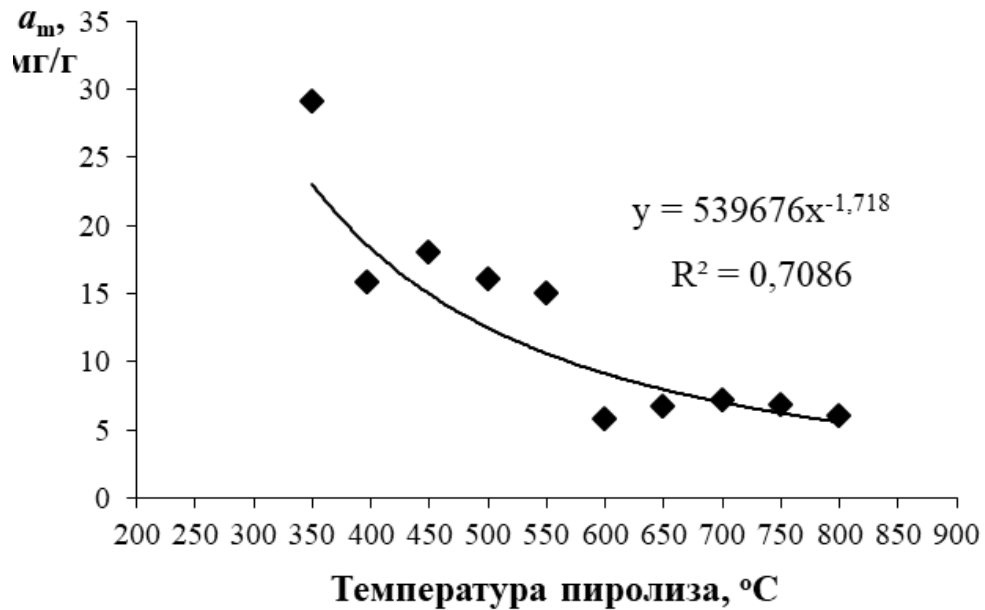


Рисунок 3.13 – Зависимость количества поверхностных адсорбционных центров паров воды на поверхности образцов УММ от температуры пиролиза

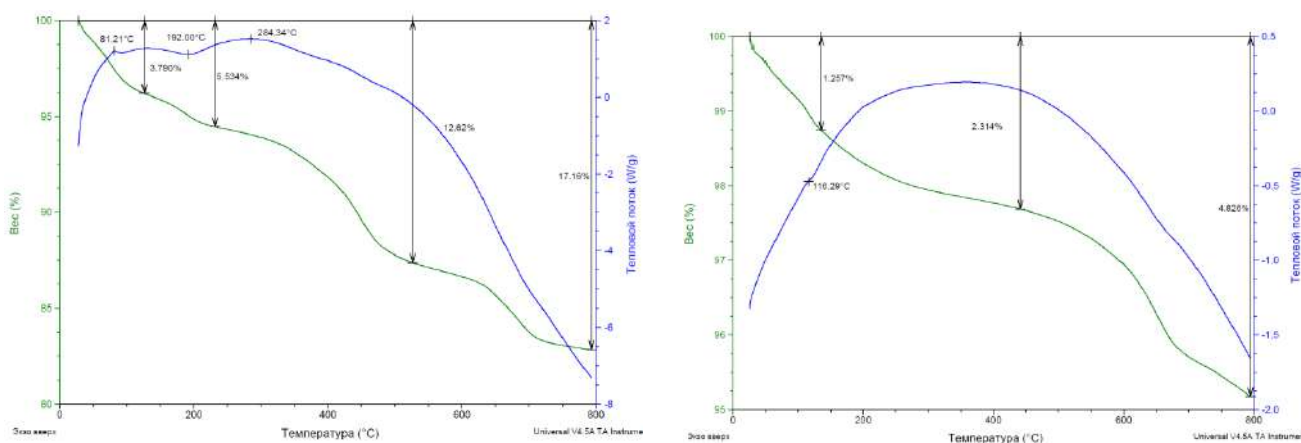
Как видно из рисунка 3.14, зависимость количества ПАЦ сорбции паров воды от температуры пиролиза представляет собой степенную функцию (величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,7086$). Величина a_m имеет ясный физический смысл, поскольку она определена из начального участка изотермы адсорбции, характер которого обусловлен взаимодействием адсорбированных молекул воды с ПАЦ [111].

Величина a_m снижается с ростом температуры пиролиза гранул материала. Таким образом, значительная часть ПАЦ разрушается или экранируется углеродом в процессе карбонизации материала.

Исходя из совокупности всех фактов, описанных выше, следует сделать некоторые выводы о сорбционной активности полученных УММ по отношению к парам воды. С ростом температуры пиролиза, внутренняя и внешняя поверхность монтмориллонитовой глины покрывается большим количеством углерода, экранируя или дезактивируя все большее число первичных адсорбционных центров молекул воды на монтмориллоните. Таким образом, при пиролизе смеси глины и углеродсодержащего материала (шинной крошки), получается углеродно-минеральный материал с гидрофобными свойствами.

3.3.2. Термогравиметрический анализ образцов УММ

Примеры дериватограмм для образцов УММ, пиролизованных при 350 и 650⁰С (УММ-350 и УММ-650) приведены на рисунке 3.15 а) и б). Для других образцов - в приложении 2.



а)

б)

Рисунок 3.15 – Кривые термогравиметрического анализа образцов УММ, пиролизованных при 350⁰С (а) и 650⁰С (б).

Как видно из рисунка, наибольшую потерю массы наблюдали у образца УММ-350 (17,16 мас. %). При этом потери массы на первом участке при нагревании до 120⁰С составили 3,79 %, на втором при нагревании до 230⁰С – 5,53 % и в диапазоне от 230 до 550⁰С – 12,62 % (рисунок 3.15 а). У образца УММ-650 существенную потерю массы наблюдали в диапазоне 400–600⁰С, при этом суммарная потеря массы образцом составила 4,5 % (рисунок 3.15 б).

Результаты обработки дериватограмм, полученных для всех образцов, приведены в таблице 3.7.

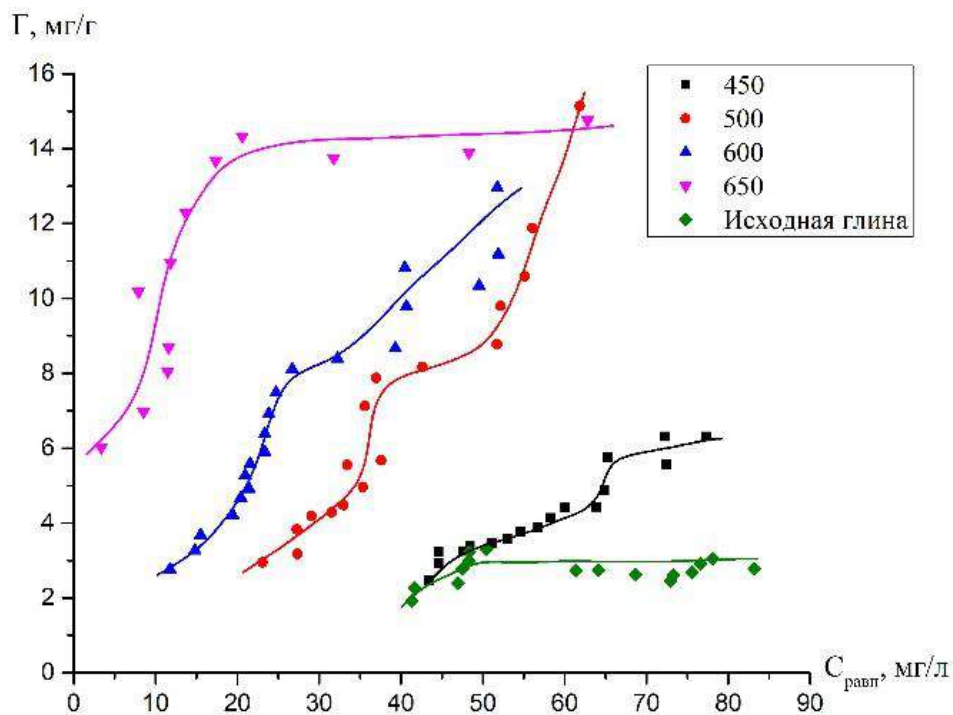
Таблица 3.7 – Потери массы образцами УММ при нагревании в аргоне

Температура пиролиза, °С	Потеря массы при нагревании, Δm , %				Суммарная потеря массы, Δm , %
	до 150 °С	до 250 °С	до 350 °С	до 550–650 °С	
350	3,79	5,53	-	12,62	17,16
400	-	-	3,19	-	7,52
450	-	-	3,20	5,0	8,68
500	-	-	3,05	5,0	8,46
550	-	-	2,96	4,5	7,92
600	-	1,9	-	2,5	4,5
650	-	-	-	3,0	4,5
700	-	-	1,5	1,9	2,6
800	-	-	0,9	1,0	1,1

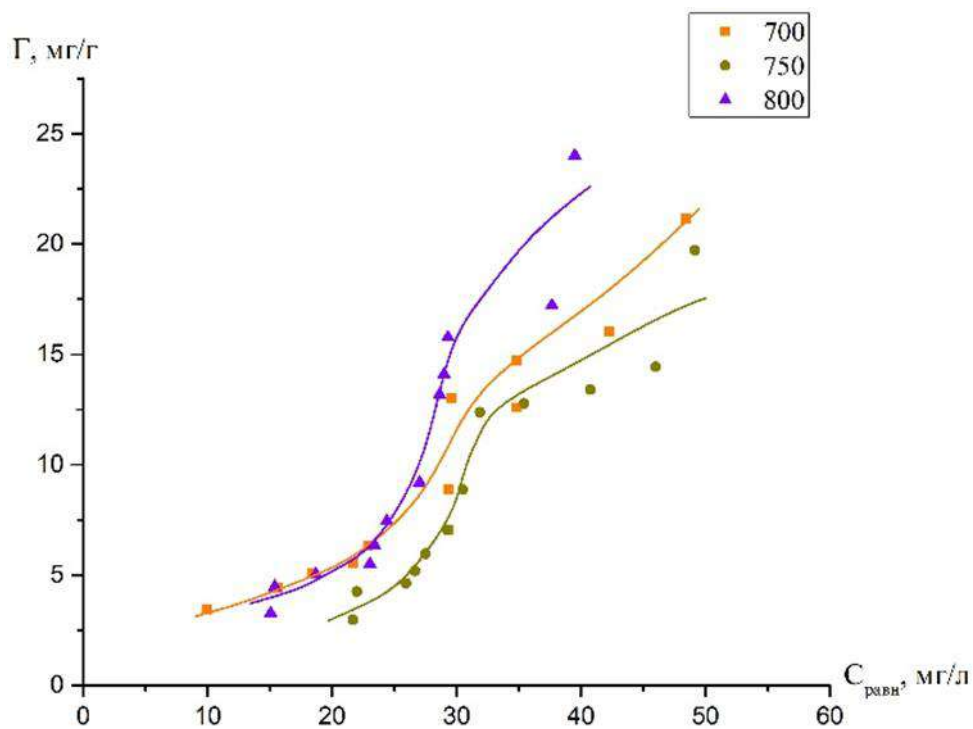
Как видно из таблицы 3.7, с ростом температуры пиролиза образцов снижалась потеря массы воды при нагревании до 300–350 °С, которая соответствует области физически адсорбированной воды. Суммарная потеря массы для всех образцов УММ также снижалась с ростом температуры пиролиза, что говорит о возрастании гидрофобности полученных образцов УММ при увеличении температуры пиролиза во время их синтеза в результате покрытия поверхности монтмориллонита слоем углерода.

3.3.3. Изотермы адсорбции неионогенного ПАВ неонол АФ 9-10 на УММ при 20 °С

На рисунке 3.16 (а) представлены изотермы избыточной адсорбции неонола АФ 9-10 на поверхности исходной монтмориллонитовой глины и на образцах УММ, пиролизованных при 450–650 °С.



(a)



(б)

Рисунок 3.16 – Изотермы избыточной адсорбции неонла АФ 9-10 при 20°C на глине и углеродно-минеральных адсорбентах, пиролизированных при 450-650⁰С (а) и (б) 700-800⁰С

Анализ полученных результатов показывает, что адсорбция неона на образцах УММ, пиролизованных при 450-650 °С, не смотря на близкое по величине содержание пироуглерода на поверхности, протекает по различным механизмам.

Адсорбция неионных ПАВ на гидрофильных поверхностях контролируется взаимодействием между поверхностью и полиоксиэтиленовой цепью. Изотерма адсорбции неона на образце УММ-450 лежит несколько выше изотермы адсорбции на исходной глине, но адсорбционные свойства образца практически близки свойствам исходной глины, не смотря на высокое содержание углерода в образце УММ-450 (33,8 мас. %). По-видимому, его поверхность не была равномерно покрыта гидрофобизатором.

Адсорбция неона возрастала в ряду УММ-500>УММ-550>УММ-600>УММ-650, что было связано не только с ростом содержания углерода на поверхности, но и одновременным увеличением объема сорбирующих пор по бензолу. Из полученных данных очевидно, что с ростом температуры пиролиза постепенно возрастала величина адсорбции неона на образцах УММ при низких равновесных концентрациях НПАВ. Образец, пиролизованный при 650 °С, характеризуется резким ростом адсорбции в начальной области изотермы в диапазоне изменения концентрации 5-20 мг/л и формированием плато при $\Gamma = 14$ мг/г и $C_{\text{равн}}$ неона $\sim 19,8$ мг/л.

На рисунке 3.16 (б) представлены изотермы адсорбции неона АФ 9-10 на УММ, пиролизованных при 650-800 °С. У образцов УММ-700 и УММ-750, по данным элементного анализа, – близкое содержание углерода на поверхности (29,6 и 33,5 мас. %, соответственно) и близкие значения объема пор по бензолу (0,38 и 0,40 см³/г, соответственно). В образце УММ-800 самое большое содержание углерода (47,7 мас. %), и малый объем сорбирующих пор по бензолу (0,2 см³/г). Все три образца имели близкие значения величин адсорбции неона и аналогичную конфигурацию изотерм, причем в области низких равновесных

концентраций неона они проявляли худшие адсорбционные свойства по сравнению с УММ–650.

Содержание углерода в образце УММ-650 составило, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, 44 мас. %, большее значение было только у УММ-800, адсорбционные характеристики которого по неону АФ 9-10 были хуже, чем у УММ-650. По-видимому, максимальные сорбционные характеристики образца УММ-650⁰С вызваны оптимальным соотношением параметров пор полученного материала и его кристалличностью.

На изотермах адсорбции неона для всех полученных образцах УММ наблюдали ступени, характерные для адсорбции коллоидов. Проявление гидрофобного и адсорбционного взаимодействия между дифильными молекулами мицеллообразующих веществ и гидрофобной поверхностью адсорбента приводит к их концентрированию в приповерхностном слое, агрегации и адагуляции образующихся ассоциатов на поверхности адсорбента [112]. В равновесном растворе при этом концентрация дифильных молекул может быть намного ниже ККМ.

Для сопоставления адсорбционных характеристик на рисунке 3.17 показаны изотермы адсорбции неона АФ 9-10 из водных растворов при 20⁰С на образце УММ–650 и микропористом активированном угле *F*–300, который используется в промышленных процессах водоочистки (Chemviron Carbon, Бельгия) [113].

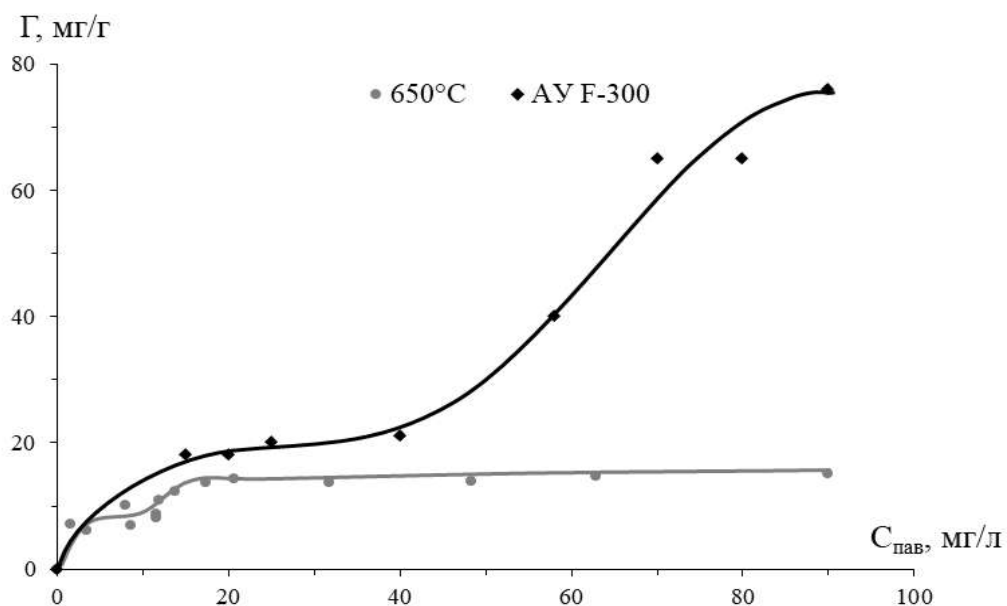


Рисунок 3.17 – Изотермы избыточной адсорбции ненола АФ 9–10 из водных растворов при 20⁰С на УММ-650 и активированном угле F-300 [113]

Из приведенного выше рисунка видно, что в области низких равновесных концентраций ненола АФ 9-10 образец УММ–650 практически не уступает по сорбционной емкости микропористому активированному углю F–300.

3.4. Каталитические свойства УММ

3.4.1. Определение общей поверхностной кислотности исходной глины и образцов умм методом термопрограммируемой десорбции аммиака

Внедрение пиролитического углерода в матрицу глины изменяет кислотные свойства получаемых УММ – уменьшает концентрацию Бренstedовских кислотных центров и увеличивает концентрацию Льюисовских центров вследствие изменения координации алюминия на поверхности мезопор.

Общую поверхностную кислотность исходной глины и образцов УММ оценивали по адсорбции NH₃. На рисунке 3.18 приведены термодесорбционные спектры NH₃ на исходной глине и образцах УММ, снятые со скоростью нагрева материала 10 °/мин.

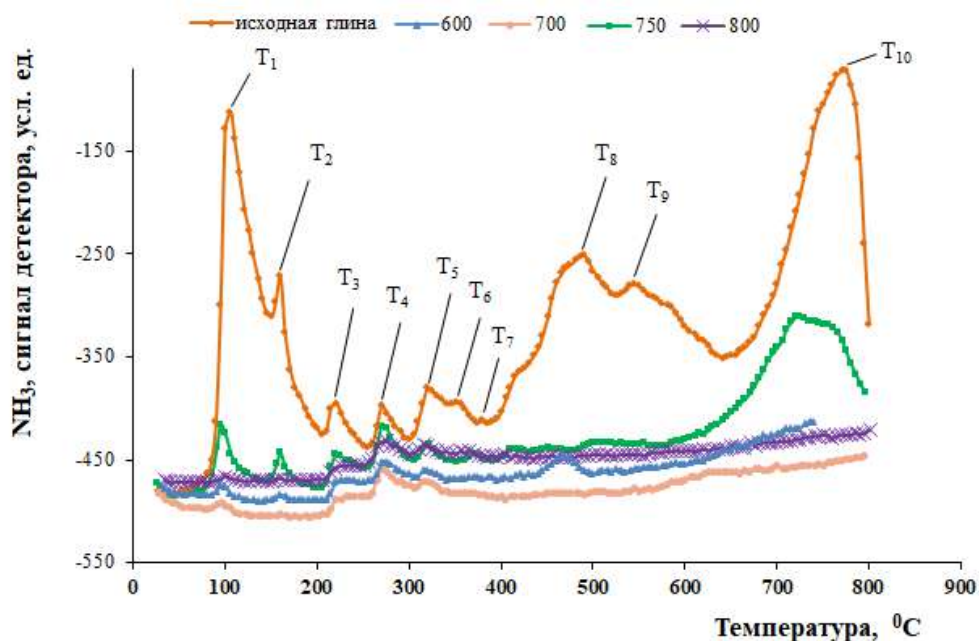


Рисунок 3.18 – Термодесорбционные спектры NH_3 на исходной глине и образцах УММ

Площади пиков на термодесорбтограммах пропорциональны концентрации десорбируемого NH_3 . При условии, что на одном центре сорбируется одна молекула аммиака, оценивали общую концентрацию кислотных центров и их распределение [87,88, 114-118]. Было установлено, что в ТПД-спектрах аммиака, десорбированного с поверхности исходной глины и образцов УММ, присутствуют 10 десорбционных температурных максимумов (T_1 – T_{10}). Условно их можно ранжировать как «слабые» кислотные (T_1, T_2), «умеренно» кислотные (T_3 – T_6), и «сильные» кислотные центры (T_7 – T_{10}). При этом для исходной глины и всех исследованных образцов десорбция газа полностью завершалась с повышением температуры в реакторе до $800\text{ }^\circ\text{C}$.

В таблице 3.8 приведены результаты исследования кислотных свойств исходной глины и образцов УММ.

Таблица 3.8 – Кислотные свойства образцов исходной глины и УММ

Обозначение образца	Количество десорбированного NH ₃ , единиц/м ²			Суммарное количество кислотных центров
	100–200 °С «слабые» кислотные центры (Т ₁ -Т ₂)	200–375 °С «умеренные» кислотные центры (Т ₃ -Т ₆)	> 400 °С «сильные» кислотные центры (Т ₇ -Т ₁₀)	
Исходная глина	23,5 · 10 ¹⁶	4,01 · 10 ¹⁶	2,32 · 10 ¹⁸	2,70 · 10 ¹⁸
УММ-450	4,14 · 10 ¹⁶	8,0 · 10 ¹⁶	6,70 · 10 ¹⁸	6,82 · 10 ¹⁸
УММ-500	4,07 · 10 ¹⁶	5,20 · 10 ¹⁶	1,88 · 10 ¹⁸	1,97 · 10 ¹⁸
УММ-550	3,61 · 10 ¹⁶	5,2 · 10 ¹⁶	1,55 · 10 ¹⁸	1,65 · 10 ¹⁸
УММ-600	0,99 · 10 ¹⁶	12,7 · 10 ¹⁶	3,03 · 10 ¹⁸	3,16 · 10 ¹⁸
УММ-650	6,35 · 10 ¹⁶	7,30 · 10 ¹⁶	2,43 · 10 ¹⁸	2,57 · 10 ¹⁸
УММ-700	0,93 · 10 ¹⁶	20,03 · 10 ¹⁶	2,41 · 10 ¹⁸	2,63 · 10 ¹⁸
УММ-750	2,94 · 10 ¹⁶	6,75 · 10 ¹⁶	3,81 · 10 ¹⁸	3,90 · 10 ¹⁸
УММ-800	0,19 · 10 ¹⁶	23,07 · 10 ¹⁶	1,05 · 10 ¹⁸	1,29 · 10 ¹⁸

Из представленных результатов видно, что количества «сильных» кислотных центров у исходной глины и пиролизированных образцов отличаются незначительно, за исключением образца УММ–450. Образец, пиролизированный при 450°С, обладал наибольшим суммарным количеством кислотных центров, тогда как у образцов УММ, полученных при 500–750 °С суммарное количество кислотных центров в 2–3 раза ниже и примерно такое же, как у исходной глины. Наименьшим суммарным количеством кислотных центров обладал образец УММ-800. Содержание слабых кислотных центров у образцов УММ на порядок ниже, чем у исходной глины, а умеренно кислотных центров – в 1,5– 5 раз больше.

3.4.2. Определение каталитической активности умм в реакции разложения пероксида водорода

В работе [79] было показано, что углеродно-минеральный материал, полученный на основе Борщевской желтой глины и шинной крошки обладает каталитическими свойствами в реакции разложения пероксида водорода в процессе очистки сточных вод от ПАВ. Каталитическое окисление пероксидом водорода органического субстрата в растворе возможно только в том случае,

когда катализатор обладает достаточной активностью в диспропорционировании H_2O_2 с образованием $\dot{\text{O}}\text{H}$ -радикала. Поэтому полученные образцы УММ, прежде всего, тестировали в реакции разложения пероксида водорода. Важно было оценить влияние температуры пиролиза образцов УММ при их получении на процесс разложения H_2O_2 .

Исследование разложения пероксида водорода в присутствии образцов УММ осуществляли по методике 2.2.13. В реакции разложения H_2O_2 были протестированы 10 синтезированных образцов УММ, полученных при разных температурах пиролиза, и исходная монтмориллонитовая глина. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Результаты опытов по разложению пероксида водорода на исходной глине и УММ на основе Борщевской глины и шинной крошки (75:25) в статических условиях

($C_{\text{нач}} \text{H}_2\text{O}_2 = 150$ мг/л, pH раствора 10; N р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,05$ г-экв/л, $V_{\text{пробы}} = 50$ мл, $m_{\text{УММ}} = 0,1$ г, время контакта 1 ч, 70°C). Ошибка определения $C_{\text{ост}} \text{H}_2\text{O}_2 = 2,7\%$

Температура пиролиза образца, $^\circ\text{C}$	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Остаточная концентрация H_2O_2 , мг/л	Степень разложения H_2O_2 , %
Исходная глина	5,1	80,3	46
ШК	8,5	144,5	4
350	6,8	116,4	22
400	5,9	100,3	33
450	5,5	93,5	37
500	4,7	79,9	46
550	5,1	86,7	42
600	5,2	88,4	41
650	4,8	81,6	45
700	2,8	47,6 (46,3-48,8)	68
750	2,5	42,5 (41,3-43,6)	71
800	2,6	44,2 (43,0-45,4)	70

Из результатов исследования видно, что на образцах, пиролизированных при 350-450^oC, каталитическое разложение протекало хуже, чем на исходной глине, что, по-видимому, связано со снижением содержания железа в образцах УММ по сравнению с исходной глиной. Степень разложения H₂O₂ в присутствии образцов УММ-500, УММ-550, УММ-600 и УММ-650^oC оставалась на уровне исходной глины. Повышение температуры пиролиза до 700–800^oC привело к росту степени разложения H₂O₂ до 70%. Поскольку суммарное количество кислотных центров у образцов УММ–700–800 примерно такое же, как у исходной глины (см. таблицу 3.8), то увеличение степени разложения H₂O₂ в 1,5 раза на образцах УММ–700–800 по сравнению с исходной глиной при меньшем содержании железа в образцах УММ связано только с гидрофобизацией поверхности материала.

Различие в активности, по-видимому, связано с состоянием железа в образцах УММ и в исходной глине. Как будет показано ниже методом РФЭС (раздел 3.6.2), в исходной глине железо в основном находилось в виде Fe³⁺, а в образце УММ-750 – в виде Fe²⁺.

В таблице 3.10 представлены результаты экспериментов по разложению пероксида водорода в присутствии образцов УМК (соотношение глина/ШК=75/25), пиролизированных при 650-750^oC и образцов исходной глины, отожженных в этом же температурном диапазоне, в статических условиях.

Таблица 3.10 – Результаты опытов по разложению пероксида водорода на УМК и образцах глины, отожженных при 650-750 °С ($C_{\text{нач}} \text{H}_2\text{O}_2 = 150$ мг/л, pH=10; N р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,05$ г-экв/л, $V_{\text{пробы}} = 50$ мл, $m_{\text{образца}} = 0,1$ г, 1 ч, 70°C).

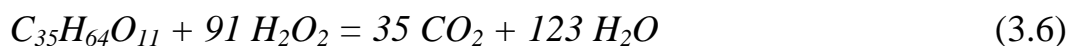
Ошибка определения $C_{\text{ост}} \text{H}_2\text{O}_2 = 2,7\%$

Образец	Температура пиролиза, °С,	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Остаточное количество H_2O_2 , мг/л	Степень разложения H_2O_2 , %
Исходная глина	650	7,5	127,5	15
Исходная глина	700	7,4	125,8	16
Исходная глина	750	7,0	119,0	21
УМК	650	4,8	81,6	45
УМК	700	2,8	47,6	68
УМК	750	2,6	44,2	70

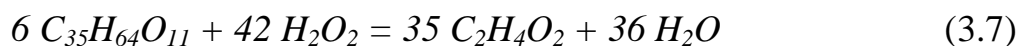
Как видно из результатов, представленных в таблице 3.10, несмотря на то, что исходная глина содержала в своем составе 7.82 мас. % Fe, тогда как пиролизованные образцы содержали железо в диапазоне 2.35–3.91 мас. % реакция разложения пероксида водорода на исходной глине протекала с меньшей эффективностью. За счет гидрофобизации природной глины углеродом из шинной крошки степень разложения H_2O_2 увеличилась в 3 раза.

3.4.3. Выбор концентрации пероксида водорода для окислительного разложения НПВ

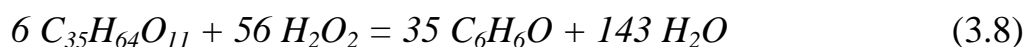
Уравнение реакции каталитического разложения неона АФ₉-10 до воды и диоксида углерода:



Однако на практике процесс до полного окисления органических молекул до CO_2 и H_2O не проводят, а ведут его до промежуточных, наименее токсичных соединений [119-125].. Так например, в работе [119] было описано разложение НПВ неона АФ 9–10 до уксусной кислоты:



Ещё одним наиболее вероятным продуктом разложения неонола АФ 9–10 может быть фенол:



Из стехиометрии значения коэффициентов для пероксида водорода в уравнениях реакций (3.6-3.8) соответствуют концентрациям 25, 55 и 250 мг/л при окислении 50 мг/л неонола АФ9-10.

Результаты экспериментов по выбору рациональной концентрации окислителя представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Выбор концентрации окислителя, исходя из стехиометрических соотношений для статических условий: ($C_{\text{пав}} = 50$ мг/л, рН раствора = 10; N p-ра $Na_2S_2O_3 = 0,05$ г-экв/л, $V_{\text{раствора}} = 50$ мл, время контакта 1 ч, $70^\circ C$).

Ошибка определения Сост $H_2O_2 = 2,7\%$: Ошибка определения $C_{\text{ост}}$ неонола 10%

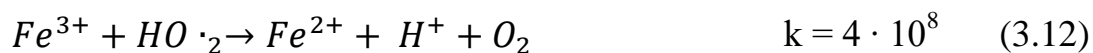
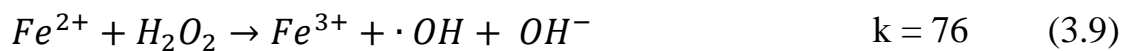
$C_{\text{исх}} H_2O_2$, мг/л	m УММ- 750, г	Объем раствора $Na_2S_2O_3$, мл	Ост. кон. H_2O_2 , мг/л	Степень разложения H_2O_2 , %	Ост. кон. НПАВ, мг/л	Степень очистки от НПАВ, %
25	0,1	1,0	17	32	38 (34-42)	23
	0,3	0,5	8,5	66	36 (33-40)	27
	0,5	0,4	6,8	73	34 (31-37)	32
55	0,1	1,6	27,2	51	31 (28-34)	38
	0,3	1,2	20,4	63	27 (24-30)	46
	0,5	1,0	17,0	69	25 (22-27)	49
250	0,1	6,5	110,5	56	14 (13-15)	83
	0,3	5,6	95,2	62	12 (11-13)	90
	0,5	5,0	85,0	66	11 (10-12)	91

Из результатов таблицы видно, что, если исходить из реакций (3.7-3.8), то в эксперименте при $[H_2O_2]$, равных 25 и 55 мг/л степень разложения пероксида водорода зависела от дозы катализатора и не превышала 70%; для реакции (3.6) и $[H_2O_2] = 250$ мг/л степень разложения H_2O_2 также зависела от дозы УММ-750 и ее значение осталось практически на том же уровне, как и при использовании более низких значений концентрации H_2O_2 .

Остаточная концентрация НПАВ при каталитическом окислении для $[H_2O_2]$, равных 25 и 55 мг/л слабо зависела от дозы катализатора, составила ~30 мг/л и находилась в пределах ошибки эксперимента для всех опытов. Степень очистки от НПАВ не превысила 50%. При $[H_2O_2] = 250$ мг/л степень разложения НПАВ составила ~80% при дозе УММ-750 – 0,1 г; и 90% при дозе 0,3-0,5 г.

Сопоставляя данные таблиц 3.9 и 3.11, можно сделать заключение, что применять в процессе окисления НПАВ концентрацию H_2O_2 , равную 250 мг/л и соответствующую стехиометрии процесса окислительного разложения неонала АФ9-10 по реакции (3.6), нецелесообразно. Поэтому мы использовали для разложения 50 мг/л неонала в статических условиях концентрацию H_2O_2 , равную 150 мг/л, и 100 мг/л в динамических условиях, которая соответствовала 4-х кратному избытку окислителя в реакции (3.7) до уксусной кислоты.

Принято, что система Фентона имеет радикально-цепной механизм разложения H_2O_2 , в результате которого образуется гидроксил-радикал. Обобщенная схема процесса с константами скоростей (при 25 °С) представлена ниже [126]:



Уравнения (3.9) – (3.14) справедливы при условиях: 1) $\text{pH} > 2$; 2) $0,5 < [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] < 200$. При увеличении концентрации H_2O_2 доля реакции (3.10) падает и снижается количество выделяемого молекулярного кислорода, в противном случае – происходит окисление железа, а не каталитическое диспропорционирование пероксида водорода.

3.4.4. Окисление нпав в динамических условиях в неподвижном слое УММ

С каждым из 10 образцов проводили эксперименты по окислению НПАВ пероксидом водорода в неподвижном слое УММ динамическим методом. С этой целью в реактор загружали 1 г каждого образца (высота слоя составляла 3 см), через слой которого пропускали раствор с концентрацией НПАВ (неонол АФ 9-10), равной 50 мг/л и содержанием H_2O_2 100 мг/л. На выходе из слоя определяли остаточное содержание пероксида водорода и остаточную концентрацию НПАВ в растворе.

Экспериментальные данные по определению остаточной концентрации H_2O_2 и рассчитанные значения степени разложения пероксида водорода в присутствии УММ приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Остаточная концентрация и степень разложения H_2O_2 после окислительного разложения НПАВ в присутствии образцов УММ в динамическом режиме ($C_{начH_2O_2} = 100$ мг/л, $pH = 10$, $C_{ПАВ} = 50$ мг/л, $W = 0,42$ л/ч,)

Температура пиролиза образцов УММ, °С	Остаточная концентрация H_2O_2 после разложения, мг/л				Степень разложения H_2O_2 , $\alpha = \frac{C_{исх} - C_{ост}}{C_{исх}} \cdot 100$, % за время контакта:	
	Периодичность отбора пробы после начала эксперимента, мин				30 мин	60 мин
	0	30	60	90		
350	100	39,8 (38,7-40,8)	33,4 (32,5-34,3)	34,5 (33,5-35,4)	60	67
400	100	39,8 (38,7-40,8)	33,4 (32,5-34,3)	33,4 (32,5-34,3)	60	67
450	100	39,8 (38,7-40,8)	33,4 (32,5-34,3)	34,1 (33,1-35,0)	60	67
500	100	39,8 (38,7-40,8)	39,8 (38,7-40,8)	40,3 (39,2-41,3)	60	60
550	100	31,3 (30,4-32,1)	32,9 (32,0-33,7)	34,5 (33,5-35,4)	69	67
600	100	30,1 (29,2-30,9)	31,4 (30,5-32,2)	33,4 (32,5-34,3)	70	69
650	100	22,3 (21,6-22,9)	38,2 (37,1-39,2)	36,1 (35,1-37,0)	78	62
700	100	45,1 (43,8-46,3)	51,0 (49,6-52,3)	57,3 (55,7-58,8)	55	49
750	100	36,1 (35,1-37,0)	43,6 (42,4-44,7)	48,1 (46,8-49,3)	64	56
800	100	59,7 (58,0-61,3)	72,7 (70,7-74,6)	67,4 (65,5-69,2)	40	27

Из представленных результатов следует, что самое высокое значение степени разложения H_2O_2 (78 %) в динамическом режиме за 30 мин эксперимента было получено в присутствии образца УММ-650. У образцов УММ-550 и УММ-600 степени разложения H_2O_2 составили ~70 %. По сравнению с УММ 650 образцы, пиролизованные при 700-800⁰С, проявили худшие каталитические свойства, в отличие от экспериментов по разложению пероксида водорода в статическом режиме (при $[\text{H}_2\text{O}_2]=100$ мг/л), где именно эти образцы показали лучшие результаты (таблица 3.9). Смещение каталитической активности в сторону образцов с более низкой температурой пиролиза при снижении исходной концентрации H_2O_2 в модельном растворе, по нашему мнению, связано с валентным состоянием железа в образцах. Следует отметить, что у образца УММ-700, проявившего каталитическую активность ниже, чем образцы УММ-650 и УММ-750, было самое низкое содержание углерода на поверхности по данным РФЛА.

После 60 мин эксперимента значение степени разложения H_2O_2 в динамическом режиме для образцов, пиролизованных в диапазоне 350–600 ⁰С, оставалось примерно на одном уровне и составляло 67-68%. У образца УММ-650 степень разложения H_2O_2 снизилась на 16 % (до 62 %); у УММ-700 и 750 значение степени разложения пероксида водорода остались на уровне 50-55 %.

Снижение степени разложения H_2O_2 в присутствии образцов УММ–650-800 в динамических опытах по разложению НПАВ, по видимому, связано с частичным блокированием кислотных центров поверхности УММ продуктами разложения неонола АФ 9-10.

Результаты окисления НПАВ (неонол АФ9-10) в присутствии образцов УММ в динамическом режиме представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Остаточная концентрация НПАВ и степень очистки модельного раствора после окислительного разложения НПАВ в присутствии образцов УММ в динамическом режиме ($C_{H_2O_2} = 100$ мг/л, рН = 10, $C_{НПАВ} = 50$ мг/л, $W = 0.42$ л/ч)

Температура пиролиза образцов УММ, °С	Остаточная концентрация НПАВ, мг/л				Степень очистки от НПАВ, $\alpha = \frac{C_{исх} - C_{ост}}{C_{исх}} \cdot 100, \%$ за время контакта	
	Периодичность отбора пробы после начала эксперимента, мин				30	60
	0	30	60	90		
350	50	16,5 (14,8-18,1)	16,8 (15,1-18,5)	20,0 (18,0-22,0)	67	66
400	50	15,9 (14,3-17,5)	16,8 (15,1-18,5)	17,5 (15,8-19,3)	68	66
450	50	14,5 (13,1-16,0)	15,8 (14,2-17,4)	16,8 (15,1-18,5)	71	68
500	50	12,7 (11,4-14,0)	13,2 (11,9-14,5)	13,4 (12,1-14,7)	75	73
550	50	10,9 (9,8-12,0)	11,5 (10,4-12,7)	11,8 (10,6-13,0)	78	77
600	50	8,8 (7,9-9,7)	9,9 (8,9-10,9)	11,6 (10,4-12,8)	82	80
650	50	6,1 (5,5-6,7)	9,5 (8,6-10,5)	12,2 (11,0-13,4)	88	81
700	50	9,6 (8,6-10,6)	10,2 (9,2-11,2)	12,3 (11,1-13,5)	81	79
750	50	6,8 (6,1-7,5)	10,2 (9,2-11,2)	12,1 (10,9-13,3)	86	80
800	50	18,2 (16,4-20,0)	18,2 (16,4-20,0)	18,2 (16,4-20,0)	64	64

Из таблицы следует, что значения остаточной концентрации НПАВ в течение экспериментов (90 мин) в присутствии всех полученных УММ были стабильны в

пределах ошибки определения. Самая высокая степень разложения НПАВ за 30 мин контакта (86-88%) была получена на образцах УММ-650 и УММ-750. В этом диапазоне изменения температуры пиролиза, как было отмечено ранее, на поверхности УММ наиболее выражено образование фазы графита; образцы характеризуются наибольшими значениями объема сорбирующих пор по C_6H_6 и минимальным количеством ПАЦ адсорбции молекул воды.

После 60 мин контакта степень разложения неонола на УММ-650 снизилась, а на УММ-750 осталась на прежнем уровне.

Повышение остаточной концентрации неонола после 60 мин процесса окисления, вероятно, связано с накоплением на поверхности УММ адсорбированных продуктов разложения неонола, которые блокируют активные центры.

На рисунке 3.19 представлена гистограмма распределения количества кислотных центров в исходной глине и образцах УММ.

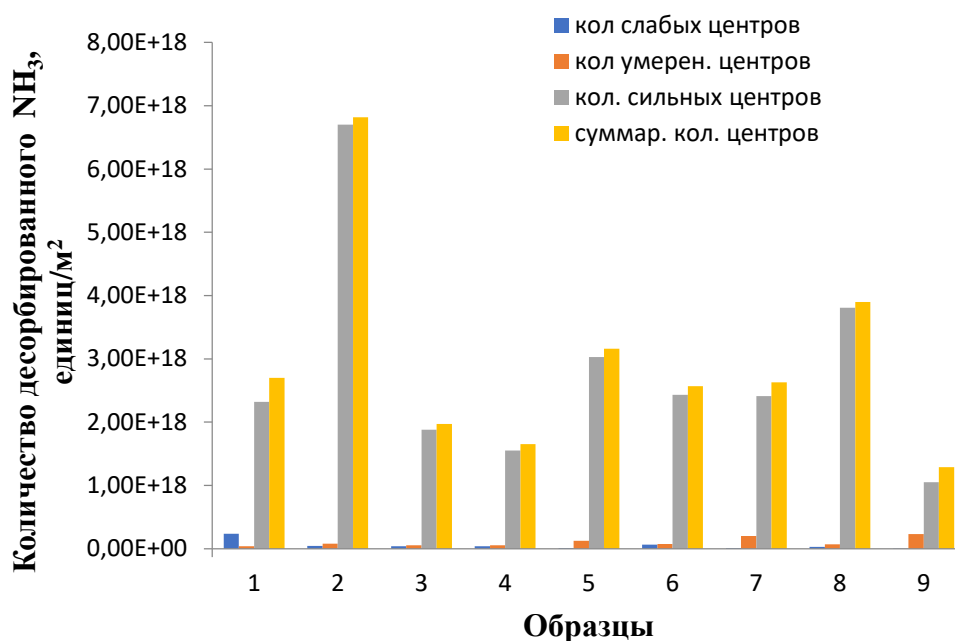


Рисунок 3.19 – Распределение количества кислотных центров в исходной глине и образцах УММ: 1 – исходная глина; 2 – УММ-450; 3 – УММ-500; 4 – УММ-550; 5 – УММ-600; 6 – УММ-650; 7 – УММ-700; 8 – УММ-750; 9 – УММ-800

Как следует из гистограммы, суммарное количество кислотных центров и количество сильных кислотных центров на уровне исходной глины и превышающее этот уровень (за исключением образца УММ-450) соответствует образцам УММ, пиролизированным в диапазоне 600-750 °С.

Образец УММ-450, обладающий в 2,5 раза большим количеством кислотных центров, проявил в эксперименте худшие результаты по разложению пероксида водорода и окислительному разложению неонала АФ9-10, по сравнению с УММ-650. В литературе приводятся данные по типам кислотных центров и их силе для природного монтмориллонита [127, 128], полученные путем сочетания методов ТПД NH_3 (50–600 °С) и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR). Как следует из результатов, из суммарного количества кислотных центров монтмориллонита ~ 90 % составили кислотные центры Бренстеда ((межслоевая поляризованная вода, Si-OH , H_3O^+ , адсорбированные отрицательно заряженными тетраэдрическими ионами AlO_4^-) и 10% – кислотные центры Льюиса (ненасыщенные ионы Al^{3+}). Нагревание монтмориллонита привело к увеличению силы кислотных центров и их количества. При нагревании до температур ниже 400°С межслоевая поляризованная вода действовала как очень сильный кислотный центр; ионы H_3O^+ , адсорбированные тетраэдрическими ионами AlO_4^- были отнесены к слабокислотным центрам. После 400°С межслоевая поляризованная вода действовала как очень сильные кислотные центры. Ионы H_3O^+ после дегидратации трансформировались в Si-O(H)-Al и проявляли сильную кислотность. Ненасыщенные ионы Al^{3+} показали среднюю кислотность по Льюису, хотя часть этих ионов адсорбировала молекулы воды и проявляла слабую бренстедовскую кислотность. После дегидроксилирования при 600 °С появилось избыточное количество ненасыщенных ионов Al^{3+} и увеличилось количество льюисовских кислотных центров.

На основании этих сведений мы сделали вывод, что суммарное количество кислотных центров и количество сильных кислотных центров на образце УММ-

450 включает кислотные центры Бренстеда и Льюиса, которые не являются катализаторами процесса Фентона, поэтому этот образец не проявил заметной активности при разложении H_2O_2 и НП АВ.

В первоначальном генерировании ОН-радикала из H_2O_2 по реакции Фентона принимают участие железосодержащие активные центры исходной глины и УММ. Как следует из литературы [129], природные монтмориллониты имеют в своей структуре множество изоморфных замещений. Так, например, кремний может быть в части тетраэдров замещен на Al^{3+} или Fe^{3+} , а алюминий в октаэдрах на Mg^{2+} или Fe^{3+} , Fe^{2+} . В структуре некоторых монтмориллонитов количество изоморфного трехвалентного железа, особенно в октаэдрах может достигать достаточно больших значений. Такая форма железа, по мнению [130] наиболее стабильна в окислительно-восстановительных реакциях и проявляет каталитическую активность в системе типа Фентона.

Кроме изоморфной формы, железо может находиться в монтмориллонитовых глинах в виде гидроксида железа на внешней поверхности минерала, а также ионов, кластеров и димеров железа в межслоевом пространстве монтмориллонита [129]. По мнению авторов [131] разложение H_2O_2 и окисление органических субстратов происходит в основном на поверхности катализатора.

В случае гетерогенного катализа концентрация органического субстрата (неонола, фенола) вблизи поверхности катализатора и вблизи активного центра, на котором происходит разложение H_2O_2 и образование ОН \cdot , может быть значительно выше, чем в растворе, за счет адсорбции [130]. Наибольшей адсорбционной емкостью по неонолу АФ9-10 в области его низких концентраций обладал образец УММ-650. При радикальном механизме разложения органического субстрата на поверхности частицы УММ молекула неонола может выиграть конкуренцию за ОН-радикал с молекулой H_2O_2 . Кроме этого для реакции окислительного разложения объемных органических молекул доступность центров катализатора важнее их кислотной силы [130].

Из литературы известно, что высокая кристалличность образца – необходимое условие формирования активного и стабильного катализатора реакции Фентона [122]. У образцов УММ, пиролизированных при ≥ 600 °С, наблюдается значительная аморфизация фазы монтмориллонита [132].

3.4.5. Окислительное разложение фенола

Одним из возможных промежуточных соединений, образующихся при окислении неонола АФ 9-10, является фенол. Фенол и его производные обычно используются в качестве модельных субстратов при разработке методов очистки сточных вод, поскольку выступают наиболее распространенными органическими загрязнителями, токсичными даже при весьма низких концентрациях и устойчивыми к деградации биологическими методами [123].

Окислительное разложение фенола проводили в тех же условиях что и НПАВ неонол АФ 9-10, согласно разделу 2.2

Результаты экспериментов по окислительному разложению фенола (исходная концентрация 50 мг/л) и, для сравнения, неонола АФ 9-10 (50 мг/л) на образце УММ-750 представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Результаты окислительного разложения фенола и неонола АФ 9-10 пероксидом водорода в присутствии образца УММ-750. ($C_{\text{нач}} \text{H}_2\text{O}_2 = 150$ мг/л, $C_{\text{пав}} = 50$ мг/л, $C_{\text{фенола}} = 50$ мг/л, рН раствора = 10; N р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,05$ г-экв/л, $V_{\text{пробы}} = 50$ мл, $m_{\text{умм}} = 0,1$ г, $\delta = 10$ мм, время контакта 1 ч, 70°С)

Органический субстрат	Остаточная концентрация H_2O_2 , мг/л	Степень разложения H_2O_2 , %	Остаточное содержание субстрата, мг/л	Степень очистки, %
Фенол	13,6	90	1,31	97
Неонол АФ 9-10	30,6	79	5,5	89

Как видно из данных таблицы 3.14, в процессе окислительного разложения фенола каталитическая активность УММ-750 была выше, чем в процессе

окислительного разложения неонола. Значения степени разложения H_2O_2 на УММ-750 составили, соответственно, при окислительном разложении фенола 90 %, неонола – 79 %. Степень очистки модельных растворов от фенола и неонола составила 97 и 89 %, соответственно.

По стехиометрии для полного окисления 50 мг/л фенола необходима концентрация окислителя - 250 мг/л. Однако в реальных условиях концентрации окислителя 150 мг/л оказалось достаточно для достижения степени окисления 97%.



Из литературных данных найдено, что для достижения высоких степеней окислительного разложения фенола (до 99,99 %) необходим 300-кратный избыток пероксида водорода, но чаще всего это трудно реализовать в связи с чем используют реакции не полного окисления, а промежуточные с менее токсичными продуктами [123-125].

3.4.6. Влияние скорости нагревания и продолжительности выдержки УММ при пиролизе на их каталитические свойства

Помимо конечного значения температуры пиролиза для выбора условий синтеза образцов УММ требовалось подобрать значения скорости их нагревания в реакторе, а также продолжительности выдержки образцов при заданной температуре. Для исследования влияния продолжительности нагревания и времени изотермической выдержки образцов УММ на их каталитические свойства в реакции разложения пероксида водорода были проведены дополнительные эксперименты. Было сформовано 100 г гранул УММ путем смешения глины и шинной крошки (75/25). Навеску гранул с массой 15 г помещали в реактор и проводили процесс пиролиза. Конечная температура составляла 750 °С, при продолжительности выдержки 1 ч варьировали скорость нагрева до 750 °С в диапазоне 5-25 °/мин, либо варьировали продолжительность

выдержки образца при 750 °С от 30 до 90 мин с шагом в 15 мин при скорости нагревания 12,5-17 °/мин (таблица 3.15).

Далее образцы были исследованы в процессе каталитического разложения пероксида водорода. Условия проведения эксперимента: $C_{\text{нач}} \text{H}_2\text{O}_2 = 150$ мг/л, pH раствора = 10; N р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,05$ г-экв/л, $V_{\text{пробы}} = 50$ мл, $m_{\text{умм}} = 0,1$ г, время контакта 1 ч, температура 70°С.

Таблица 3.15 – Влияние скорости нагревания образцов и продолжительности их выдержки при конечной температуре пиролиза на степень разложения H_2O_2

Скорость нагрева образца, °С/мин	Ост. кол-во H_2O_2 , мг/л	Степень разложения H_2O_2 , %	Продолжительность выдержки образца, мин	Ост. кол-во H_2O_2 , мг/л	Степень разложения H_2O_2 , %
25	35.7	76	30	42.5	72
17	30.6	79	45	35.7	76
12,5	34,0	77	60	34,0	77
10	39.1	74	75	42.5	72
5	40.8	73	90	45.9	69

Из представленных данных видно, что изменение каталитических свойств образцов в реакции разложения пероксида водорода практически не зависит от времени выдержки и скорости нагревания в изученном диапазоне. Лучший результат показали образцы, скорость нагревания которых во время пиролиза составила 12,5-17 °/мин и продолжительность выдержки при конечной температуре – 60 мин.

3.5. Оптимизация процесса синтеза УММ методом планирования эксперимента

3.5.1. Оптимальные условия синтеза УММ, предназначенных для адсорбции НП АВ из водных растворов

Для определения оптимальных условий модифицирования и интенсивности влияния выбранных факторов на адсорбцию образцами УММ НП АВ из водных растворов был проведен регрессионный анализ результатов эксперимента.

Были получены экспериментальные значения критерия y_1 , соответствующие избыточной адсорбции НП АВ (неонол АФ 9-10) на образце УММ при его равновесной концентрации в водном растворе 50 мг/л.

Коэффициенты уравнения регрессии определяли по формуле:

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji} \bar{y}_i}{N} \quad (3.16)$$

где N - число опытов в плане 12, m – число факторов 5, фактор x_0 - фиктивный

Было получено линейное уравнение регрессии, без исключения незначимых коэффициентов:

$$\hat{y} = 56,489 + 3,535x_1 - 3,828x_2 + 2,462x_3 - 1,906x_4 + 10,579x_5 \quad (3.17)$$

Оптимальные условия: +1 (75:25) -1 (650 °С) +1 (10 °С) -1 (30 мин) +1 (азот). Лучший опыт в эксперименте № 6: +1 (75:25) +1 (750 °С) +1 (10 °С) -1 (30 мин) +1 (азот), для него не совпадает 2 фактор, совпадают 1,3,4 и 5 факторы.

Значимость коэффициентов оценивали по критерию Стьюдента. Для этого по формуле:

$$S_{bj}^2 = \frac{S_{\text{ост.}}^2}{N \times m} \quad (3.18)$$

определили ошибку воспроизводимости коэффициентов:

$$S_{bj} = \sqrt{\frac{148,77}{12 \times 5}} = 1,57, \quad (3.19)$$

Значимость параметров проверяли обычным способом путем проверки неравенства

$$|b_j| \geq t_{кр} \times S_{b_j} \quad (3.20)$$

Табличное значение критерия Стьюдента $t_{0,05}(11) = 2,18$ с числом степеней свободы $f = (N - 1) = 11$.

Следующим этапом было проведено сравнение полученных оценок с значением $t_{кр} \times S_{b_j} = 3,43$. Все факторы, численно равные 3,43, будут значимы, меньше 3,43 – незначимы и будут отвергнуты, как не влияющие на функцию цели (таблица 3.16).

Таблица 3.16 – Значимость коэффициентов b_j (x_1 - x_5 – варьируемые параметры, b_j - коэффициент уравнения регрессии)

№	b_j	Значимость
x_1	3,535	Да
x_2	3,828	Да
x_3	2,462	Нет
x_4	1,906	Нет
x_5	10,579	Да

После исключения незначимых коэффициентов уравнение регрессии приняло вид:

$$\hat{y} = 56,489 + 3,535x_1 - 3,828x_2 + 10,579x_5 \quad (3.21)$$

Из линейного уравнения регрессии видно, что оптимальным условиям соответствует не только образец № 6, но и образец № 10. Подставив x_4 и x_5 в уравнение (18) для каждого опыта, получим значения \hat{y} , занесенные в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Расчетные данные

№ опыта	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	\bar{y}	\hat{y}	$(\bar{y}-\hat{y})^2$
1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	59,17	53,27	34,81
2	+1	+1	+1	-1	+1	-1	39,68	45,62	35,28
3	+1	-1	+1	+1	-1	+1	60,13	59,71	0,18
4	+1	+1	-1	+1	+1	-1	65,44	53,27	148,11
5	+1	+1	+1	-1	+1	+1	64,72	66,78	4,24
6	+1	+1	+1	+1	-1	+1	77,87	66,78	122,99
7	+1	-1	+1	+1	+1	-1	28,97	38,55	91,78
8	+1	-1	-1	+1	+1	+1	62,13	67,36	27,35
9	+1	-1	-1	-1	+1	+1	66,56	67,36	0,64
10	+1	+1	-1	-1	-1	+1	71,00	74,43	11,76
11	+1	-1	+1	-1	-1	-1	44,60	38,55	36,60
12	+1	-1	-1	-1	-1	-1	37,60	46,20	73,96

Таким образом, не смотря на то, что образец № 6 оказался лучшим в эксперименте, оптимальным является образец №10 по уравнению (18).

Адекватность этого уравнения эксперименту проверили по критерию Фишера. Дисперсию адекватности определяли по формуле:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{N-1}, \quad (3.22)$$

где l - число значимых коэффициентов в уравнении регрессии. Число степеней свободы $f=N-l=9$, при $l=3$ и $N=12$.

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{587,71}{12-3} = 65,30 \quad (3.23)$$

$$F = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{ост}}^2} = \frac{65,30}{148,77} = 0,43 \quad (3.24)$$

Табличное значение критерия Фишера для $p=0.05$, $f_1=9$ (12 опытов – 3 значимых коэффициента) и $f_2=2$ (3 параллельных опыта – 1), $F_{0,95}(9,2) = 19,3$.

$$F < F_{0,95}(9,2).$$

Таким образом, линейное уравнение регрессии адекватно эксперименту.

Из проведенного исследования вытекает, что на избыточную адсорбцию НПАВ не влияют продолжительность выдержки и скорость нагрева. Значимыми факторами являются: температура пиролиза, соотношение глины/ШК и среда, в которой проводили пиролиз - азот.

Для использования УММ в качестве адсорбента предпочтительнее температура пиролиза образцов при синтезе - 650°C, что коррелирует с оптимальными условиями синтеза и экспериментальными результатами по адсорбции образцами УММ паров воды и неона АФ 9-10.

3.5.2. Оптимальные условия синтеза УММ, предназначенных для разложения пероксида водорода

Аналогично рассчитывали оптимальные условия синтеза УММ для разложения пероксида водорода в водном растворе.

Полученное линейное уравнение регрессии, без исключения незначимых коэффициентов:

$$\widehat{y}_2 = 63,167 + 1,416x_1 + 1,275x_2 - 0,850x_3 - 0,283x_4 - 2,266x_5 \quad (3.25)$$

Оптимальные условия: +1 (75:25) +1 (750 °C) -1 (5 °C) -1 (30 мин) -1 (в воздухе с органическим содержанием O₂).

Лучший опыт в эксперименте № 2: +1 (75:25) +1 (750 °C) -1 (5 °C) +1 (60 мин) -1 (в воздухе с органическим содержанием O₂), для него не совпадает 4 фактор, совпадают 1, 2,3 и 5 факторы. Значимость коэффициентов b_j приведена в таблице 3.18.

$$S_{bj} = \sqrt{\frac{9,57}{12 \times 5}} = 0,399 \quad (3.26)$$

$$t_{кр} \times S_{bj} = 0,870. \quad (3.27)$$

Таблица 3.18 – Значимость коэффициентов b_j (x_1 - x_5 – варьируемые параметры, b_j -коэффициенты уравнения регрессии.)

№	b_j	Знач.
x_1	1,416	Да
x_2	1,275	Да
x_3	0,850	Нет
x_4	0,283	Нет
x_5	2,226	Да

После исключения незначимых коэффициентов уравнение регрессии приняло вид:

$$\hat{y} = 63,166 + 1,416x_1 + 1,275x_2 - 2,226x_5 \quad (3.28)$$

Из линейного уравнения регрессии видно, что оптимальным условиям соответствует образец № 2. Подставив x_4 и x_5 в уравнение (25) для каждого опыта, получим значения \hat{y} , занесенные в таблице 3.19.

Таблица 3.19 – Расчетные данные

№ I опыта	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	\bar{y}	\hat{y}	$(\bar{y}-\hat{y})^2$
1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	71,95	65,53	41,18
2	+1	+1	+1	-1	+1	-1	74,5	68,08	41,18
3	+1	-1	+1	+1	-1	+1	61,75	60,80	0,90
4	+1	+1	-1	+1	+1	-1	55,8	65,53	94,73
5	+1	+1	+1	-1	+1	+1	58,35	63,63	27,89
6	+1	+1	+1	+1	-1	+1	60,9	63,63	7,46
7	+1	-1	+1	+1	+1	-1	60,9	65,25	18,93
8	+1	-1	-1	+1	+1	+1	59,2	58,25	0,90
9	+1	-1	-1	-1	+1	+1	62,6	58,25	18,93
10	+1	+1	-1	-1	-1	+1	62,6	61,08	2,31
11	+1	-1	+1	-1	-1	-1	60,9	65,25	18,93
12	+1	-1	-1	-1	-1	-1	68,55	62,70	34,21

$$S_{ад}^2 = \frac{307,55}{12-3} = 34,17 \quad (3.29)$$

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_{ост}^2} = \frac{34,17}{9,57} = 3,57 \quad (3.30)$$

Табличное значение критерия Фишера для $p=0,05$, $f_1=9$ (12 опытов – 3 значимых коэффициента) и $f_2=2$, $F_{0,95}(9,2) = 19,3$.

$$F < F_{0,95}(9, 2).$$

Таким образом, линейное уравнение регрессии адекватно эксперименту.

Из результатов исследования видно, что на разложение пероксида водорода не влияют продолжительность выдержки и скорость нагрева образцов во время пиролиза. Значимыми факторами являются: температура пиролиза, соотношение глины/ШК и воздух с ограниченным содержанием O_2 .

Оптимальные условия синтеза УММ для получения катализаторов процесса окислительного разложения Фентона-Раффа: +1(75:25) +1(750°C) -1(5°C) -1 (30 мин) -1 (воздух с ограниченным содержанием O_2).

Для использования УММ в качестве катализатора разложения пероксида водорода предпочтение при синтезе отдавалось области повышенных температур пиролиза (650-750°C), что тоже коррелирует с оптимальными условиями синтеза УММ для каталического разложения пероксида водорода.

3.6. Модифицирование умм ионами железа

Следующим шагом исследования было модифицирование образцов УММ ионами Fe^{2+} , по методике, изложенной в разделе 2.2.15.

Для экспериментов был выбран образец УММ-750. Полученные на его основе образцы углеродно-минерального материала содержали железо в диапазоне 30-200 мг/г (таблица 3.20).

3.6.1. Разложение пероксида водорода в присутствии УММ, модифицированных ионами Fe(II)

Были проведены эксперименты по выбору температуры прокаливанию модифицированных железом образцов. Результаты представлены в таблице 3.20

Таблица 3.20 – Выбор температуры прокаливания модифицированных железом образцов УММ, модифицированных железом ($C_{\text{начH}_2\text{O}_2} = 150$ мг/л; pH раствора 10; $N_{\text{р-ра Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,05$ г-экв/л; $V_{\text{пробы}} = 50$ мл; $m_{\text{сорбента}} = 0,1$ г; время контакта 1 ч, 70°C)

Температура прокаливания	Содержание железа в образце, мг/г	Объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Остаточное содержание H_2O_2 , мг/л	Степень разложения H_2O_2 , %
400	40,35	0,5	8,5	94
500	40,26	0,5	8,5	94
550	40,78	0,5	8,5	94
600	40,32	0,8	13,6	90
УММ-750 Не модиф. образец	30,54	4,5	42,5	71

Оценивалось влияние температуры прокаливания на каталитическое разложение H_2O_2 , как видно из результатов степень разложения у образцов 400-550°C находится на одном уровне, на образце при прокаливании 600°C наблюдалось снижение степени разложения. В связи с незначительным влиянием температуры прокаливания 400-450°C было решено проводить эксперименты при прокаливании 500°C.

Были получены образцы УММ по методике 2.2.15 с содержанием железа 40-200 мг/г. Результаты экспериментов по разложению H_2O_2 на этих образцах приведены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Каталитическое разложение пероксида водорода на образцах УММ, модифицированных железом ($C_{\text{нач}H_2O_2} = 150$ мг/л; pH раствора 10; $N_{\text{р-ра} Na_2S_2O_3} = 0,05$ г-экв/л; $V_{\text{пробы}} = 50$ мл; $m_{\text{сорбента}} = 0,1$ г; время контакта 1 ч, 70°C)

Образец	Содержание железа в образце, мг/г	Объем $Na_2S_2O_3$ мл	Остаточное содержание H_2O_2 , мг/л	Степень разложения H_2O_2 , %
УММ-750 Прокаливание 500°C	40,26	0,5	8,5	94
	112,51	0,2	3,4	98
	167,40	0,3	5,1	97
	201,00	0,8	11,9	91
УММ-750 не модиф. образец	30,54	4,5	42,5	71

Как видно из таблицы 3.21, степень разложения пероксида водорода увеличивается с ростом содержания железа в образцах и проходит через максимум (98 %). Такой результат встречается в научной литературе и, скорее всего, связан с быстрым окислением Fe^{2+} . После чего ионы Fe^{3+} снова восстанавливаются до Fe^{2+} с образованием O_2 в процессе каталитического разложения H_2O_2 [133-136].

3.6.2. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Для определения состояния железа были проведены исследования методом РФЭС. Условия проведения экспериментов изложены в п. 2.2.22.

На рисунке 3.20 представлены обзорные РФЭ-спектры измеренных образцов. Обозначения на рисунке 3.20: S1 – исходная глина, S2 – УММ-750, не модифицированный железом, S3 – УММ 750, модифицированный железом (39 мг Fe^{2+} /г УММ), S4 – образец модифицированный железом, прокален в токе аргона при 400°C (40 мг Fe^{2+} /г УММ), S5 – образец модифицированный железом, прокален в токе аргона при 500°C (40 мг Fe^{2+} /г УММ).

В обзорных спектрах наблюдаются пики, характерные для углерода, кислорода и железа, в спектре образца S3 дополнительно наблюдаются пики от серы (S2p и S2s).

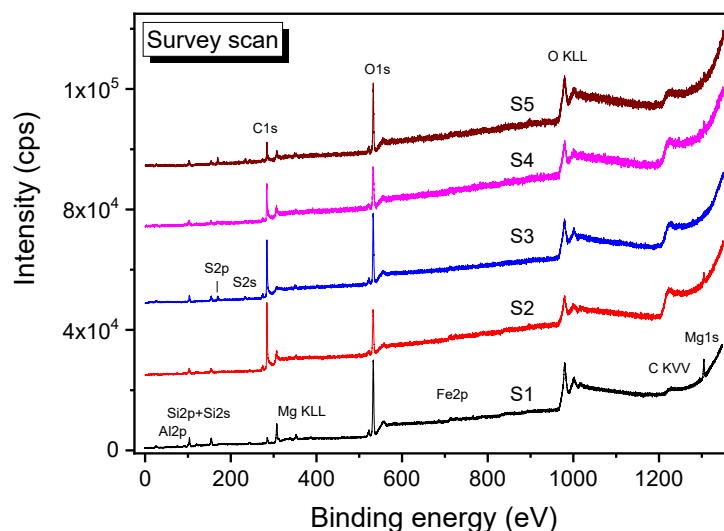


Рисунок 3.20 – Обзорные РФЭ-спектры измеренных образцов

Значения энергии связи характерных пиков, и данные по содержанию элементов (атомные проценты) на поверхности представлены в таблицах 3.22 и 3.23.

Таблица 3.22 – Значения энергии связи пиков элементов на поверхности образцов

Образец	Al2p	Si2p	C1s	O1s	Fe2p	Mg2p
S1	75,1	103,3	284,8	532,4	711,9	51,1
S2	75,2	103,3	284,8	532,6	710,9	51,2
S3	75,1	103,3	284,8	532,7	711,1	50,9
S4	75,2	103,3	284,8	532,6	711,9	51,1
S5	75,3	103,3	284,8	532,7	711,7	51,2

Таблица 3.23 – Атомные концентрации элементов на поверхности образцов

Образец	Al-%	Si-%	C-%	O-%	Fe-%	Mg-%
S1	4,2	20,3	19,1	51,7	0,5	4,1
S2	2,5	8,4	67,1	19,9	0,5	1,6
S3	0,6	8,3	63,7	26,7	0,3	0,4
S4	2,2	10,2	59,3	26,4	0,7	1,2
S5	1,7	13,3	39,0	43,8	0,8	1,4

На рисунке 3.21 представлены спектры Fe2p изученных образцов.

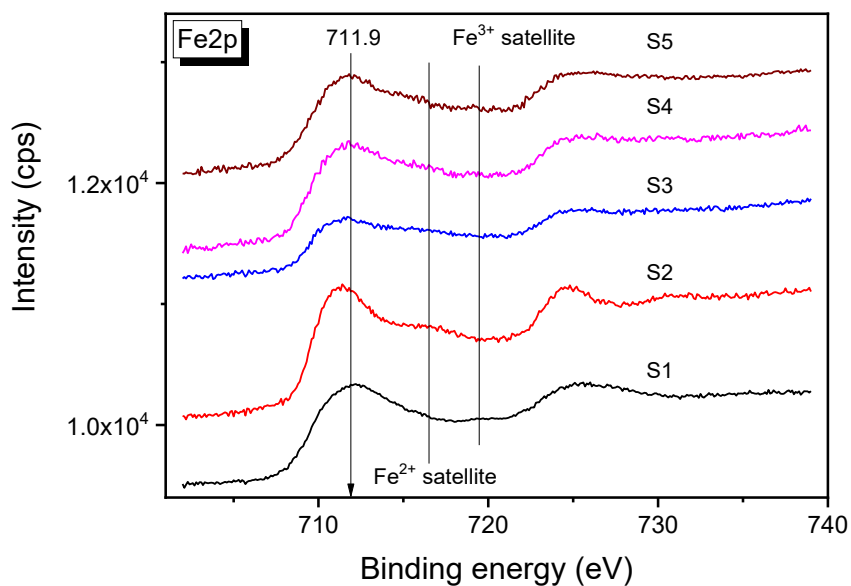


Рисунок 3.21 – Fe2p РФЭ-спектры измеренных образцов

Необходимо отметить, что идентификация состояния железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}) в различных соединениях в значительной степени затруднена, поскольку значения энергии связи уровня Fe2p для этих состояний варьируются в достаточно широком диапазоне значений (709-712 эВ), соответственно приходится привлекать дополнительные спектроскопические данные, в частности, так называемые shake up сателлиты, которые как по форме пиков, так и по сдвигу от основного пика отличаются для разных состояний железа. Так значение энергии связи пика Fe2p для образца S1 составляет 711.9 эВ, что можно приписать железу в состоянии Fe^{3+} [137-139].

Этот вывод также подтверждается наличием в спектре Fe2p низкоинтенсивного shake up сателлита сдвинутого примерно на 8 эВ от основного пика железа, который характерен для железа в состоянии Fe^{3+} . Однако, в спектре Fe2p также наблюдается плечо со стороны меньших значений энергии связи ~ 711.0 эВ, что свидетельствует о том, что некоторая часть железа может присутствовать в состоянии Fe^{2+} .

Для образца S2 наблюдается несколько другая картина, в спектре Fe2p значение энергии связи основного пика составляет ~ 710.9 эВ, из литературы известно, что в принципе это значение характерно как для железа в состоянии Fe^{2+} так и Fe^{3+} , однако отметим, что в спектре присутствует ярко выраженный shake up сателлит, расположенный примерно на 5.5 - 6 эВ выше по энергии связи от основного пика. Наличие такого сателлита характерно для железа в состоянии Fe^{2+} [139-140]. В этом случае можно сделать вывод, что в образце S2 железо преимущественно находится в состоянии Fe^{2+} .

Для образца S3 как и в случае образца S2, основным состоянием железа является Fe^{2+} поскольку также наблюдается сателлит характерный для этого состояния, однако значение энергии связи пика Fe2p несколько сдвинуто в сторону больших значений энергии связи (711.2 эВ), это позволяет предположить, что доля железа в состоянии Fe^{3+} в этом образце выше, чем в образце S2.

На рисунке 3.22 приведены результаты деконволюции спектров Fe2p изученных образцов.

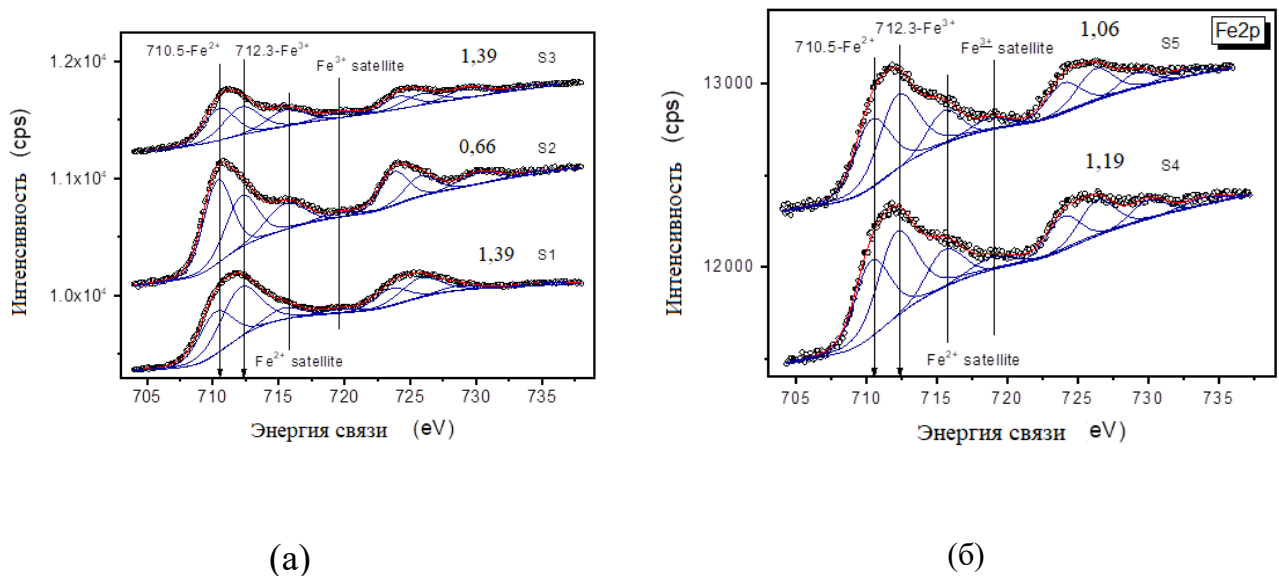


Рисунок 3.22 – Деконволюция спектров Fe2p изученных образцов S1,S2,S3 (a) и S4,S5 (б)

На рисунке 3.22 а показаны рассчитанные соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ для исследованных образцов. Для образца S1 (исходная глина) оно составило 1,39, для образца S2 (УММ-750) – 0,66; для образца S3 (УММ_{мод}) – 1,39; для образца

S4 (УММ_{мод 450}) – 1,19; для образца S5 (УММ_{мод 500}) – 1,06. Из результатов анализа видно, что на поверхности исходного образца глины S1 преобладают ионы Fe³⁺, он имеет наибольшее соотношение Fe³⁺/Fe²⁺ – 1,39 при атомарном содержании Fe – 0,5%. Образец S2 содержит больше ионов Fe²⁺, что может объяснить почему пиролизованные образцы обладают большей каталитической активностью по отношению к реакции разложения пероксида водорода чем исходные компоненты. Образец S3 имеет такое же соотношение как и исходная глина, однако атомная концентрация Fe у него меньше других 0,3%. Лучшими образцами оказались S4 и S5, прокаленные при 450 и 500°C в токе аргона, соотношение ионов Fe³⁺/Fe²⁺ у них отличается на 10%, причем у образца S5 больше ионов Fe²⁺, что предпочтительнее для процесса каталитического разложения H₂O₂, степень разложения пероксида водорода на нем составила 94%, а при дополнительном модифицировании железом получилось достигнуть значения в 98%.

4. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

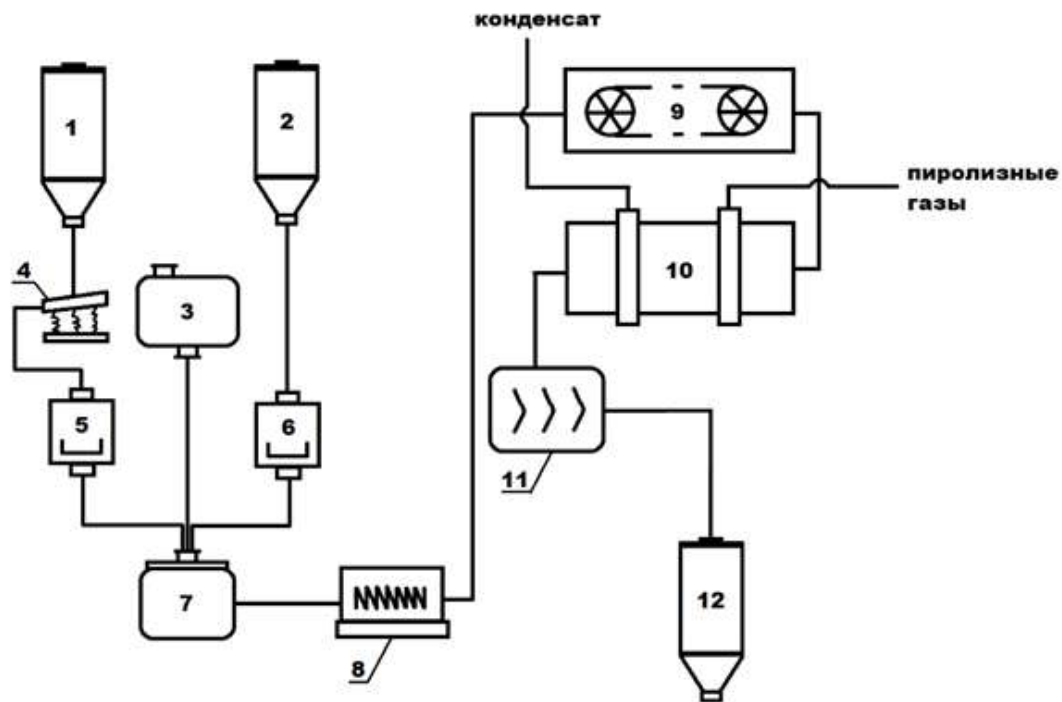
4.1. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема производства УММ

На основании лабораторных методик получения УММ была составлена технологическая схема производства этого материала. Она представлена на рисунке 32.

В соответствии со схемой на рисунке 4.1, монтмориллонитовая глина в виде порошка подаётся из бункера (1) на вибросито (4), где отсеивается необходимая фракция <0.25 мм. Затем она попадает в весовой дозатор (5), где отмеряется требуемое в соответствии с технологией количество глины, после чего она перемещается в смеситель (7), куда одновременно дозируют шинную крошку из бункера (2) с помощью весового дозатора (6) и воду из ёмкости (3).

Из смесителя влажный пастообразный продукт направляют в шнековый гранулятор (8), где происходит формовка гранул. Эти гранулы затем перемещают в ленточную сушилку (9) для удаления влаги и повышения прочности гранул, после чего они попадают в реактор пиролиза (10). В процессе пиролиза происходит выделение пиролизных газов и образование конденсата, которые удаляются из реактора. Далее пиролизированный материал остывает в барабане-охладителе (11) после чего готовый продукт попадает в бункер (12).

Газообразные продукты и конденсат пиролиза можно пропускать через котёл-утилизатор или же ёмкость-охладитель для улавливания жидкой фазы. Так же возможно обрабатывать их в дополнительном адсорбере. Этот момент опциональный и подбирается на конкретном производстве в зависимости от второстепенных потребностей (энергетические, экологические, экономические).



Условное обозначение	Наименование	Оборудование	Электроэнергия кВт*ч
1,2	бункеры с порошкообразной глиной и шинной крошкой	Бункер аспирационный БГПА 10 м ³	-
3	ёмкость с дистиллированной водой	Накопительная емкость 10 м ³ Эко-тера	-
4	Вибросита	Вибросита СВ-900	0,9
5,6	Весовые дозаторы	Весовым дозатором ДК «ГРАНД»	0,4
7	Смеситель	Ленточный смеситель 1 м ³ НПО Агромаш	5,5
8	Шнековый гранулятор	Гранулятор ФШ-004	1,1
9	Ленточная сушилка	Сушилка ленточная модульная СЛМ-3	2,7
10	Реактор пиролиза	Печь пиролизная VIOLI	5
11	Барaban-охладитель	Барабанный охладитель ZQ400 10 м ³	5,5
12	Бункер готового продукта	Бункер готовой продукции БГП «ГРАНД» 10 м ³	-

Рисунок 4.1 – Технологическая схема производства УММ

4.2. Технико-экономическая оценка продукта

Для каждого производства выпуск продукции регулируется под конкретный объем закупок потребителя, для расчета оценочной стоимости производства примем годовой выпуск продукта 50 т/год. Исходя из 290 рабочих дней в году и целесообразности выпуска готовой продукции в количестве 50 т/год, рассчитали количество производимого продукта в сутки:

$$m_{\text{продукта}} = 50000 / 290 = 172 \text{ кг.}$$

С учётом выхода продукта ~70% от массы сырья, получаем:

$$m_{\text{сырья}} = 172 / 70 * 100 = 246 \text{ кг сырья обрабатывается в сутки.}$$

Продолжительность производства одной партии 4 ч, соответственно:

$N = 24 / 4 = 6$ партий в сутки, $246 / 6 = 41$ кг сырья перерабатывается за одну партию.

На одну партию в 41 кг необходимо 10,3 кг шинной крошки и 30,7 кг глины. Для формирования гранул нужна дистиллированная вода, 18,5 л на 41 кг сухого сырья.

Рыночная стоимость шинной крошки фракции 0.5 мм (Торговая марка РД-0,5, изготовитель ОАО «ЧРЗ» Московская область, г. Чехов) составляет 24 250 руб./т без НДС [73].

1. Оптовая стоимость одной тонны глинопорошка ППБ (нефасованного) составляет 9 500 рублей [141] без учета НДС (производитель ЗАО «Керамзит» МО, Серпуховский р-н, п. Мирный).

Цена 1 м³ дистиллированной воды составляет 10 000 рублей с учётом тары. Наливом – 7 руб. за 1 л.

Электроэнергия для каждой партии составляет 93,2 кВт*ч. Цена на электроэнергию для предприятий в Москве в 2022 г. составляет 2,5 руб/кВт*ч.

Затраты на электроэнергию рассчитывались по формуле:

$$Z_w = \frac{\sum n_i \cdot W_i \cdot t_i}{\eta} \cdot m, \quad (4.1)$$

где: n_i – количество единиц оборудования,

W_i – мощность, потребляемая за час единицей оборудования, кВт,

- t_i – время действия оборудования,
 η – коэффициент полезного действия, равный 0,8,
 m – тариф энергопотребления.

Годовые потребности в сырье, вспомогательных материалах и энергии и их суммарная стоимость при производстве 50 тонн УММ в год сведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Расходы материалов для производства УММ за 1 год

п/п	Наименование	Ед. измерения	Норма расхода на 1 партию	Цена за 1 ед. руб.	Общая стоимость за партию руб.	Общая стоимость, руб./год
1	Глинопорошок ППБ	кг	30,7	9,5	291	507 471
2	Шинная крошка РД-0.5	кг	10,3	24,2	249	434 608
3	Дист. вода	л	18,5	7	130	225 330
4	Электроэнергия	кВт*ч	93,2	2,5	233	405 000
ИТОГО					903	1 572 409

Стоимость УММ в пересчете на кг продукта составляет 18 руб./кг

Для сравнения стоимости УММ с другими материалами в таблице 4.2 приведены литературные данные.

Таблица 4.2 – Стоимость за 1 кг некоторых промышленных адсорбентов

Наименование	Стоимость за кг, руб.	Ссылка на источник
УММ	18	-
БАУ-А	254	[142]
F-300	641	[143]

Как видно из результатов расчета стоимости УММ и реальных цен на активированные угли, применяемые для очистки воды от ПАВ, разработанный углеродно-минеральный материал на порядок дешевле промышленных адсорбентокатализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании результатов исследования физико-химических характеристик образцов природных глин месторождений Калужской области, в соответствии с общепринятыми методиками, в качестве объекта исследования была выбрана желтая монтмориллонитовая глина Борщевского месторождения.

2. На основании результатов исследования влияния различного массового соотношения «природная глина : шинная крошка» на адсорбционные и каталитические характеристики полученных углеродно-минеральных материалов было выбрано соотношение: природная глина Борщевского месторождения/ шинная крошка = 75/25.

3. В результате гидрофобизации природной монтмориллонитовой глины углеродом при пиролизе гранулированной смеси глины и шинной крошки (75/25) в температурном диапазоне 350–800 °С были получены образцы углеродно-минерального материала (УММ), пригодного для использования в качестве адсорбента ПАВ из водных растворов и обладающего каталитическими свойствами в реакции разложения пероксида водорода.

4. Физико-химические свойства УММ охарактеризованы с помощью рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов, метода низкотемпературной адсорбции азота. Показано, что с ростом температуры пиролиза возрастало содержание углерода на поверхности глины. Получены изотермы адсорбции неона АФ9-10 из водных растворов на образцах УММ, пиролизованных при 450-800⁰С. Наилучшими адсорбционными свойствами, сопоставимыми со свойствами промышленных активированных углей, обладал образец, пиролизованный при 650 °С.

5. Исследовано влияние температуры пиролиза в диапазоне 350-800 °С на содержание кислотных центров на поверхности образцов методом термопрограммированной десорбции аммиака и значения ζ-потенциала коллоидных систем на основе полученных образцов. При

использовании модельных растворов в динамических условиях исследовано влияние температуры пиролиза образцов на каталитическое разложение НПАВ (неонол АФ 9-10) пероксидом водорода. Наилучший результат по окислению неонола АФ 9-10 пероксидом водорода был получен в присутствии образцов углеродно-минеральных катализаторов, пиролизованных при 650-750⁰С.

6. Методом планирования эксперимента разработана методика синтеза УММ для адсорбционной и каталитической очистки воды от НПАВ (на примере неонола АФ 9-10) и определена комбинация значений факторов, обеспечивающих получение наибольшего значения величины адсорбции неонола: соотношение глина/шинная крошка 75:25, температура пиролиза 650⁰С, среда – азот; и наибольшего значения степени разложения H₂O₂: соотношение глина/шинная крошка 75:25, температура пиролиза 750⁰С, среда – воздух с ограниченным содержанием O₂.

7. Предложена аппаратурно-технологическая схема реализации разработанной технологии и выполнено её ориентировочное технико-экономическое обоснование.

По результатам проведенных исследований подготовлено техническое задание на проектирование установки для получения углеродно-минеральных адсорбентов и катализаторов на основе природной глины и шинной крошки; составлен перечень и определены характеристики основного технологического оборудования для реализации производства.

На основании технического задания планируется изготовление технологического оборудования установки для получения углеродно-минеральных материалов для использования в производственной деятельности «Фонда рационального природопользования».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мансураева Л. М. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение./ Л. М. Мансураева, И. И. Юсупова, С. А. Булаев // Вестник магистратуры. – 2022. – № 2. – С. 30-35.

2. Алыков Н. М. Очистка водных сред от органических и неорганических соединений углерод-минеральным сорбентом из тростника южного / Н. М. Алыков, Н. В. Золотарева, Т. В. Алыкова, Е. М. Евсина, А. Е. Кудряшова // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 4. – С. 54-59.

3. Centi G. Remediation of water contamination using catalytic technologies./ G. Centi, S. Perathoner // Appl. Cat. B. – 2003. – V. 41. – № 1-2. – P. 15-29.

4. Патент 2122893С1 Российская Федерация, МПК В01J20/16, В01J20/18, В01J20/32. Углеродно-минеральный адсорбент-катализатор / Гурьянов В. В., Дворецкий Г. В., Киреев С. Г., Максимова Л. М., Мухин В. М., Смирнов В. Ф., Чебыкин В. В.; заявитель и патентообладатель "Электростальское Научно-Производственное Объединение". - № 97119104/25, заявл. 19.11.1997; опубл. 10.12.1998, Бюл. № 11.

5. Нистратов А. В. Получение и исследование пористой структуры минерально-углеродных адсорбентов на основе силикагеля и полимерных отходов / А. В. Нистратов, А. С. Скарюкин, В. Н. Клушин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – № 19. – С. 200-208.

6. Пянзин А. А. Бентонит как сорбент для высокотехнологичной очистки воды/ А. А. Пянзин, А. С. Ковалева // Материалы VIII Международной студенческой научной конференции «Студенческий научный форум». – 2016. – URL:<http://www.scienceforum.ru/2016/1382/25881>. (дата обращения: 13.04.2022)

7. Бентонит свойства и применения// Натуральная косметика. – 2022. – URL:<http://biomecosmetics.ru/template-features/85-bentonit-svoystva-i-primenenie> (дата обращения: 20.04.2022)

8. Василенко Т. А. Сорбция метиленового голубого и Конго красного на основе минерального и растительного отхода / Т. А. Василенко, А. К. Мальцева // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования : Сборник докладов Всероссийской научной конференции, Белгород, 11–15 октября 2021 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2021. – С. 159-163. – EDN YIBWYB.

9. Корнев В. А. Минеральные порошкообразные сорбенты типа бентонита для устранения разливов жидких нефтепродуктов в зонах перекачивания и хранения топлива / В. А. Корнев, Ю. Н. Рыбаков // Проблемы современной науки и образования. – 2015. – №12 (42). – С. 79-83.

10. Корнев В. А. Анализ структуры различных бентонитов и возможности их использования в качестве сорбентов нефтепродуктов / В. А. Корнев, Ю. Н. Рыбаков // Проблемы современной науки и образования. – 2016. – №1 (43). – С. 84-87.

11. Онлайн-словарь АВОК: официальный сайт. – Москва, 2020. – URL: <https://www.abok.ru/dict/> (дата обращения 20.04.2022).

12. Assifaoui A. Structural studies of adsorbed protein (betalactoglobulin) on natural clay (montmorillonite)/ A. Assifaoui, L. Huault, C. Maissiat // RSC Adv. – 2014. – V. 4. – P. 61096 – 61103.

13. Shibata M. Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite / M. Shibata, R. Matsushima, Y. Tomita // Applied Clay Science. – 2009. – V. 42. – P. 519 – 523.

14. Ананьева Л.Г. Минералогия. Класс силикатов: учебное пособие. / Л.Г. Ананьева. – Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2011. – 77 с.

15. Отырба Г. Г. Использование природных монтмориλλονитовых глин в процессе коагуляционной очистки сточных вод прачечных / Г. Г. Отырба, М. М. Фидченко, В. Н. Клушин, И. Н. Каменчук // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2020. – № 6. – С. 773-781.

16. Наседкин В.В. Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов/ В.В. Наседкин, А.Л. Васильев, Н.М. Боева. – Петрозаводск: [б.и.], 2009. – 188 с.
17. Mouzon J. The structure of montmorillonite gels revealed by sequential cryo-XHR-SEM imaging/ J. Mouzon, I. Bhuiyan, J. Hedlund // Journal of Colloid and Interface Science. – Luleå, Sweden.– 2016. –V. 465. – №3. –Р. 115-121.
18. Белоусов П.Е. Bentonитовые глины России и стран ближнего зарубежья / П.Е. Белоусов // Георесурсы. – 2019. – Т. 21. – № 3. – С. 79 – 90.
19. Патент 22635355 Российская Федерация, МПК В01J20/06, В01J20/16. Сорбент-катализатор для очистки воды от марганца / Я.М. Шафит, В.В. Солнцев, Г.И. Старицина, А.В. Ромашкин, В.И. Шувалов; заявитель и патентообладатель ЗАО "Проектно-конструкторское предприятие Адсорбер". - № 2004119351/15, заявл. 10.07.2005; опубл. 10.11.2005, Бюл. № 17
20. Губайдуллина Т.А. Фильтрующий материал для очистки воды от марганца и железа, способ его получения и способ очистки воды от марганца и железа / Т.А. Губайдуллина // Экологические системы и приборы.- 2006 - № 8 – С. 59-62
21. Фрог Б.Н. Водоподготовка: учебное пособие для вузов /Б.Н. Фрог, А.П. Левченко. – Москва.: МГУ, 1996. – 680 с.
22. Тарасова Т. Ф. Экологическое значение и решение проблемы переработки изношенных автошин / Т. Ф. Тарасова, Д.И. Чапалда // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2006. – № 2. – С. 130-135.
23. Вольфсон С. И. Методы утилизации шин и резинотехнических изделий / С. И. Вольфсон, Е. А. Фафурина, А. В. Фафурин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 1. – С. 74-79.
24. Козин, Н. В. Главная особенность - более глубокий цикл переработки / Н. В. Козин, Ю. Баруздина // Твердые бытовые отходы. – 2014. – № 3(93). – С. 26-28.

25. Переработка РТИ PRESSMAX : официальный сайт. –Санкт-Петербург, 2002. –URL : http://pressmax.ru/klassifikator_othodov/Rezina/ (20.04.2022)

26. Шихалиев К.С. Сорбент на основе изношенных автомобильных шин для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов / К.С. Шихалиев, М.Я. Абдулалаева //Евразийский союз ученых. – 2016. – № 6. – С. 80-81.

27. Islam M. T. Conversion of waste tire rubber into a high-capacity adsorbent for the removal of methylene blue, methyl orange, and tetracycline from water/ M. T. Islam, R. Saenz-Arana, C. Guinto, M. A. Bragg // J. Environ. Chem. Eng. – 2018. – № 6. – P. 3070-3082.

28. Кобзарь И. Г. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Ч. 3. Защита литосферы/ И. Г. Кобзарь, В. В. Козлова. - Ульяновск: УЛГТУ, 2019 –100 с

29. Козлов П. В. Использование резиновой крошки для улучшения качественных характеристик дорожного полотна / П. В. Козлов, С. А. Меркулов, В. А. Фролов, И. Ю. Абрамов.// Молодой ученый. – 2015. – №3. – С. 151-155.

30. Ахметзянова, А. Г. Перспективы утилизации твердого углеродного остатка пиролиза изношенных шин для очистки фенолсодержащих сточных вод / А. Г. Ахметзянова, А. А. Мухутдинов, Э. А. Мухутдинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – № 4. – С. 53-63.

31. Кохно, Г. В. Сорбция фенола активными углями, полученными из композиций древесных отходов и продуктов углепереработки / Г. В. Кохно, Г. П. Хохлова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2007. – № 6 (64). – С. 123-12.

32. Патраков Ю. Ф. Термическое растворение шинной крошки в тетралине / Ю. Ф. Патраков, Н. И. Федорова, О. В. Сорокина // Химия - XXI век: новые технологии, новые продукты : Сборник материалов научно-практической конференции, Кемерово, 02–05 декабря 2003 года. – Кемерово: ЗАО Кузбасская выставочная компания «Экспо-Сибирь», 2003. – С. 127-128.

33. Иванец М. Г. Адсорбционные и структурные характеристики углеродных сорбентов / М. Г. Иванец, Т. А. Савицкая, Т. Н. Невар, Д. Д. Гриншпан // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 10. – С. 1170-1175.

34. Хохлова Т. Д. Адсорбция красителей на активных углях и графитированной термической саже Т.д / Т. Д. Хохлова, Л. Т. Хиен // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2007. – Т. 48. – № 3. – С. 157-161.

35. Шыхалиев К. С. Сорбент на основе изношенных автомобильных шин для очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов / К. С. Шыхалиев // Вестник НИЦ МИСИ: актуальные вопросы современной науки. – 2019. – № 10. – С. 92-137.

36. Пономарев А. Я. Роль аэробных процессов окисления в самоочищении водоемов от загрязнений / А. Я. Пономарев // Новая наука: От идеи к результату. – 2016. – № 2-3. – С. 131-133.

37. Патент № 2523476 С1 Российская Федерация, МПК В01J 20/30, С02F 1/28. Способ получения углеродминерального сорбента из сапропеля для очистки воды от многокомпонентных загрязнений : № 2012153560/05 : заявл. 11.12.2012 : опубл. 20.07.2014 / Л. Н. Адеева, Т. А. Коваленко ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского". – 4 с.

38. Платонова Д. С. Модифицированный углеродминеральный сорбент из сапропеля / Д. С. Платонова, Л. Н. Адеева // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : Тезисы докладов в 5 томах. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН. – 2016. – № 15. – С. 135.

39. Диденко Т. А. Окисленный углеродминеральный сорбент для извлечения ионов меди (II) из водных растворов / Т. А. Диденко, О. А. Веревкина, Л. Н. Адеева // Омский научный вестник. – 2013. – № 3(123). – С. 47-49.

40. Комаров В. С. Адсорбенты: получение, структура, свойства./ В. С. Комаров, А. И. Ратько. – Минск: Беларус. наука, 2009. – 256 с.

41. Фильтрующая загрузка минеральный сорбент С-Верад для очистных сооружений ливневых сточных вод Verrat: официальный сайт. – Кириевск, 2015. – URL:<http://www.cverad.ru/products/sorbent-s-verad-mineralnyu.php> (дата обращения 20.04.2022)

42. Патент № 2151638 С1 Российская Федерация, МПК В01J 20/30, В01J 20/00, В01J 20/08. Способ получения углеродно-минерального адсорбента : № 98117762/12 : заявл. 28.09.1998 : опубл. 27.06.2000 / А. С. Сатаев, К. М. Тагиров, Р. А. Гасумов, Н. Г. Долгопятова ; заявитель Открытое акционерное общество "Северо-Кавказский научно-исследовательский проектный институт природных газов" Открытого акционерного общества "Газпром".

43. Еремина А. О. Пористые углеродные материалы из отходов лиственницы сибирской и коры пихты сибирской при сорбции органических поллютантов из водных растворов / А. О. Еремина, А. В. Рудковский, А. А. Соболев // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2019. – № 14. – С. 65-78. – DOI 10.17223/24135542/14/5

44. Нгуен Д. Т. Адсорбенты из отходов сахарного тростника, их применение для извлечения фенола и 2,4-дихлорфенола из водной среды / Д. Т. Нгуен, А. И. Везенцев, Л. Ф. Перистая, М. О. Михайлюкова // Вестник Белгородского технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 7. – С. 61-65.

45. Федяева О. А. Исследование адсорбции фенола и нефтепродуктов из стоков АО "Газпромнефть - ОНПЗ" углеродными сорбентами / О. А. Федяева, Е. Г. Пошелюжная, Э. М. Рахматулина // Материалы II Региональной научно-технической конференции. – Омск, 2017. – С. 200-204.

46. Тихомирова А. Д. Глубокая очистка воды углеродными адсорбентами, модифицированными бактерицидными агентами: диссертация дис. канд. техн. наук: 05.23.04 / Анастасия Дмитриевна Тихомирова; науч. рук. В.В. Самонин; ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, – Санкт-Петербург, 2017. – 143 с

47. Патент № 2126293 РФ. Пористый сорбент на основе оксида алюминия / Рачковская Л.Н.; Бородин Ю.И.; Асташова Т.А.; Рачковский Э.Э.; Никитин А.Н.; Блохин А.И.; Саркисян А.Т. // Бюл. – 1999. – № 5. – С. 11.

48. Патент №2143946 РФ. способ получения углеродминерального сорбента Сумс-1/ Рачковская Л.Н.// Бюл. – 2000. – № 8. – С. 24.

49. Патент № 1606182 РФ. Способ получения сорбентов для очистки воды от органических примесей. /Зубец В.Н., Юдаков А.А., Сергиенко В.И. и др.// Бюл. – 1995. № 6 – С. 10.

50. Ординарцев Д. П. Извлечение оксосоединений ванадия из водных растворов высокодисперсными алюмосиликатными сорбентами: дис. канд. техн. наук : 05.16.02 : / Денис Павлович Ординарцев; науч. рук. Свиридов В. В.; УрФУ. – Екатеринбург, 2018. – 122 с.

51. Santos C. Templated synthesis of carbon materials mediated by porous clay heterostructures / C. Santos // Carbon N. Y. Elsevier Ltd, – 2010. – №14. – P. 4049–4056.

52. Barata-Rodrigues P. M. Structured carbon adsorbents from clay, zeolite and mesoporous aluminosilicate templates / P. M. Barata-Rodrigues, T. J. Mays, G. D. Moggridge // Carbon N. Y. – 2003. –№12. – P. 2231–2246.

53. Nguyen-Thanh D. Metal-loaded carbonaceous adsorbents templated from porous clay heterostructures / D. Nguyen-Thanh, T.J. Bandoz // Microporous Mesoporous Mater. – 2006. – №1–3. – С. 47–55.

54. Бадмаева С. В. Получение углеродминерального материала на основе монтмориллонита: влияние условий синтеза на удельную поверхность / С. В. Бадмаева // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. – 2013. – № 3. – С. 22–23.

55. Gao L. Solid waste to biofuels and heterogeneous sorbents via pyrolysis of wheat straw in the presence of fly ash as an in situ catalyst / L. Gao, J. L. Goldfarb // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2018. – № 3 – С. 96–105.

56. Sueyoshi M. Preparation and characterization of adsorbents for treatment of water associated with oil production / M. Sueyoshi // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2012. – №25 – С. 80–87.
57. Liang G. Efficient removal of oxytetracycline from aqueous solution using magnetic montmorillonite-biochar composite prepared by one step pyrolysis / G. Liang // *Sci. Total Environ*. – 2019. – №695. –P. 133800.
58. Mouzourakis E. Recycled-tire pyrolytic carbon made functional: A high-arsenite [As(III)] uptake material PyrC350 / E. Mouzourakis // *J. Hazard. Mater.* – 2017. – № 326. –С. 177–186.
59. Nieto-Márquez A. Selective adsorption of Pb²⁺, Cr³⁺ and Cd²⁺ mixtures on activated carbons prepared from waste tires / A. Nieto-Márquez // *J. Environ. Chem. Eng.* –2017. –№1. –P. 1060–1067.
60. Saleh T. A. Adsorption of lead ions from aqueous solution using porous carbon derived from rubber tires: Experimental and computational study / T. A. Saleh, V. K. Gupta., A. A. Al-Saadi // *J. Colloid Interface Sci.* – 2013. – №396. – P. 264–269.
61. Alexandre-Franco M. Adsorption of cadmium on carbonaceous adsorbents developed from used tire rubber / M. Alexandre-Franco, V. Gómez-Serrano M. Alexandre-Franco, C. Valenzuela-Calahorro // *J. Environ. Manage.* – 2011. –№ 9. –P. 2193–2200.
62. Karmacharya M. S. Removal of As(III) and As(V) using rubber tire derived activated carbon modified with alumina composite / M. S. Karmacharya V. K. Gupta, S. Agarwai // *J. Mol. Liq. Elsevier B.V.* – 2016. –№ 216. –P. 836–844.
63. Тарасевич, Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич // Киев: Наукова думка, 1975. – 329 с.
64. Duca G. Homogeneous catalysis with metal complexes / G. Duca – Berlin: Springer, 2012. – 478 p.
65. Беренблит В. М. Химия и технология перекиси водорода/ В. М. Беренблит, В. В. Бурдин, В. М. Вишняков. – Иркутск : Л.: «Химия», 1984. – 201 с.

66. Шамб У. Перекись водорода / У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс. – Москва. : Ин. лит., 1998. – 578 с.

67. Barrault J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species / J. Barrault, J. M. Tatibouet, N. Papayannakos. C. R. // Acad. Sci. Paris, Senebe, Chemistry. – 2000. – № 3. – P.777-783.

68. Гончарук В. В. Выбор режимов окислительной обработки растворов НПАВ с последующей биосорбцией на активном угле / В. В. Гончарук, В. Ф. Вакуленко, Н. А. Клименко, Ю. О. Швадчина, Л. С. Самойленко, Ю. В. Сидоренко, Ю. В. Топкин // Химия и технология воды. – 2005. – 27. – № 1. – С. 30.

69. Патент РФ 2301790 Способ окисления органических соединений в присутствии пероксида водорода (варианты) / Кузнецова Е. В. и др. // Бюл. – 2007. – №18. – С. 7.

70. Патент РФ 2256498 Катализатор, способ его приготовления и способ полного окисления фенола / Тимофеева М. Н. и др. // Бюл. 2005. – №19. – С. 8.

71. Отчет по Государственному контракту № 43/09-к от 29.06.2009 ФГУП «ЦНИИГеолнеруд» по теме: «Разведка карбонатных и глинистых пород Борщевского комплексного месторождения для производства цемента в Ферзиковском районе Калужской области». – 2010.

72. Наседкин В. В. Результаты исследования некоторых разновидностей слоистых и ленточных силикатов на наноуровне, возможности применения полученных результатов для решения технологических проблем / В. В. Наседкин А. Л. Васильев, Н. М. Боева // Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов. Сборник научных статей по материалам российского семинара по технологической минералогии. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2009. – 118 с.

73. ОАО «Чеховский регенератный завод» : Официальный сайт – Чехов, 2010. – URL:<https://chrz.ru/rezinovaya-kroshka/> (дата обращения 17.02.2022)

74. Дряхлов В.О. Исследование разделения водомасляных эмульсий, стабилизированных ПАВ "неонол", с помощью плазменно-модифицированных мембран / В. О. Дряхлов, Н. Н. Капралова, И. Г. Шайхиев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 6. – С. 31-35.

75. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.

76. Терентьева К. Н. Свойства и области применения пероксида водорода / К. Н. Терентьева, Д. Н. Иванова, Л. И. Мухортова // Сборник научных трудов молодых ученых и специалистов : Сборник статей. В 2-х частях. – Чебоксары : Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, 2020. – С. 352-356.

77. Активные угли России / В.М. Мухин А.В. Тарасов, В.Н. Клушин. - М.: Metallurgia, 2000. –352 с.

78. Алехина М.Б. Экспериментальные методы исследования адсорбции. Лабораторные работы: учебное пособие / М.Б. Алехина, Т.В. Конькова, Е. Ю. Либерман, А. Г. Кошкин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 88 с.

79. Fidchenko M. Catalytic and adsorption properties of materials based on natural aluminosilicate modified with carbon / M. Fidchenko M. Alekhina, A. Beznosyuk, A. Varnavskaya // BIO Web of Conferences. – 2021. –№ 30. –P. 02005.

80. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.

81. ГОСТ 20255.1-89 Иониты. Метод определения статической обменной емкости: национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 1991-01-01/ Федеральное агентство по техническому регулированию. –Изд. Официальное. – Москва: Стандартинформ, 2002. – 6 с.

82. ГОСТ 17219–17 Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде: национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2017-

02-06/ Федеральное агенство по техническому регулировани. –Изд. Официальное. – Москва: Стандартиформ, 2017. – 17 с.

83. Патент №2533322 РФ. способ определения суммарного содержания фенолов в водах / Антонова Т. В.// Бюл. – 2014. – № 32. – С. 12.

84. Морозов А. И. Разложение пероксида водорода на активных углях различных марок / А. И. Морозов А. И. Родионов, И. Н. Каменчук, А. А. Курилкин // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. № 5. – С. 50-53.

85. ГОСТ Р 56991-2016. Дезинфектология и дезинфекционная деятельность. Химические дезинфицирующие средства и антисептики. Метод определения перекиси водорода: национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2017-01-01/ Федеральное агенство по техническому регулировани. –Изд. Официальное. – Москва: Стандартиформ, 2016. – 16 с.

86. Дворник М.И. Разработка физико-химических и технологических основ переработки вольфрамокобальтового твердого сплава электроэрозионным диспергированием: дис. канд. техн. наук: 05.02.01/ Максим Иванович Дворник; науч. рук. В.И. Горбачев; Комсомольск-на-Амуре гос. техн. ун-т. –Хабаровск, 2006. – 117 с.

87. Gordina N. E. Investigation of NH₃ Desorption Kinetics on the LTA and SOD Zeolite Membranes/ N. E. Gordina, T. N. Borisova., K. S. Klyagina., I. A. Astrakhantseva, A. A. Ilyin, R. N. Rummyantsev // Membranes. – 2022. – №12. – P.147.

88. Niwa M. New method for the temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia experiment for characterization of zeolite acidity / M. Niwa, N. Katada // The Chemical record. – 2013. – № 5. – P.432-455.

89. Williams D. B., Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science / D. B. Williams, C. Barry Carter // New York: Springer Science Business Media. – 2009. – 780 p.

90. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб.пособие / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – Москва.: Изд-во МИСиС, 2002. – 357 с.

91. Патент US7217350B2 UK, Mobility and Effects Arising from Surface Charge / F. Keith Mc. Neil-Watson, M. Trevor Connah// UK, 2010. – № 5. – P. 16.
92. TA Instruments (Eng) : официальный сайт – Нью Касл, 2022. – URL: <https://www.tainstruments.com/q600/> (дата обращения 17.02.2022)
93. Совмещённый ДСК-ТГА Q600. Руководство пользователя. Intertech Corporation : официальный сайт. – 2003. – URL:<https://www.intertech-corp.ru/aboutproduct.asp?gr=17&subgr=48&prid=107> (дата обращения 17.02.2022)
94. Moulder J. F. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy /J.F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben // Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin—Elmer Corp., Eden Prairie (MN). – 1992. - № 7. - P. 261.
95. Scofield J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. J./ J.H. Scofield // Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 1976. - № 8.- P.129–137.
96. Казаков В. Г. Планирование экспериментальных исследований и статистическая обработка данных основы научных исследований в промышленной теплоэнергетике: учебное пособие / В. Г. Казаков, Е. Н. Громова. – Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. – 85 с.
97. Методы оптимизации эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.
98. Передерий М. А. Деструкция токсичных соединений и нефтяных загрязнений при воздействии СВЧ излучений / М. А. Передерий, М. В. Цодиков, И. Н. Маликов, Ю. М. Кураков // Вестник РФФИ. – 2011. – №2. – С. 37–44.
99. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. –М.: Мир, 1994. – 306 с.
100. Шабиев Р. О. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы (учебное пособие). / Р. О. Шабиев А. С. Смолин. – СПб.: СПбГТУРП, 2012. – 80 с.

101. Беленький Д. И. Методы и средства измерения дзета-потенциала / Д. И. Беленький // Альманах современной метрологии. – 2016. – № 6. – С. 27-48.

102. ГОСТ Р 8.887-2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Потенциал электрокинетический (дзета-потенциал) частиц в коллоидных системах. Оптические методы измерения: национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2016-06-01/ Федеральное агентство по техническому регулированию. –Изд. Официальное. – Москва: Стандартинформ, 2019. – 19 с.

103. Маслова М. В. Влияние температуры на кинетику сорбции катионов стронция сорбентом на основе фосфата титана / М. В. Маслова, В. И. Иваненко, Л. Г. Герасимова // Журнал физической химии. – 2019. – № 7. – С. 1002-1008.

104. Волощук А. М. Кинетика адсорбции микропористыми адсорбентами и самодиффузия адсорбированных молекул. В кн. «Физическая химия адсорбционных явлений». – М.: Издательская группа «Граница» . – 2011. – С. 78-157.

105. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции / Д. П. Тимофеев. – М.: Издательство академии наук СССР, 1962. – 252 с.

106. Ho Y. S. Pseudo-second order model for sorption processes./ Y.S. Ho, G. McKay //Process Biochemistry. – 1999. – № 34. – P. 451-465.

107. Azizian S. A. novel and simple method for finding the heterogeneity of adsorbents on the basis of adsorption kinetic data / S. A. Azizian // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – №. 302. – P. 76-81

108. Javadyan H. Application of kinetics, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyaniline/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution / H. Javadyan // Journal of industrial and engineering chemistry. – 2014. – № 6. – P. 4233-4241

109. Sparks D. L. Kinetics of soil chemical process / D. L. Sparks // Academic Press. – 2013. – №2. – P.188.

110. Ahanoni C. Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation / C. Ahanoni, F. C. Tompkins // *Advances in catalysis*. –1970. – № 21. – P. 1-49.

111. Вартапетян Р. Ш. Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах / Р. Ш. Вартапетян, А. М. Волощук // *Успехи Химии*. –1995. –№ 11. –С. 1055–1072.

112. Когановский А. М. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода –Л.: Химия, 1990. – 256 с.

113. Курилкин А. А., Морозов А. Р., Родионов А. И., Каменчук И. Н. Адсорбция неионогенных поверхностно-активных веществ типа неонол АФ 9-10 на активных углях различных марок / А. А. Курилкин, А. Р. Морозов., А. И. Родионов, И. Н. Каменчук // *Успехи в хим. и хим. техн.* – 2008. –№ 13. – С. 54-58.

114. Зульфугарова С. М. Новый метод исследования поверхностной кислотности гетерогенных катализаторов термодесорбцией NH под воздействием электромагнитного СВЧ-излучения / С. М. Зульфугарова, А. Г. Аскеров, Н. В. Шакунова // *Кинетика и катализ*. – 2017. – №1. – С. 54-58.

115. Куватова Р. З. Синтез микро-мезопористого цеолита ZSM-5 с использованием природного алюмосиликата / Р. З. Куватова, О. С. Травкина, Б. И. Кутепов // *Катализ в промышленности*. – 2020. –Т.20, –№ 5. – С.328-334.

116. Katada N. Quantitative analysis of acidic OH groups in zeolite by ammonia IRMS-TPD and DFT / N. Katada, H. Tamagawa, M. Niwa // *Catalysis Today*. – 2014. – №226. – P.37-46.

117. Martins R. C., Synergistic Action of Montmorillonite with an Intumescent Formulation: The Impact of the Nature and the Strength of Acidic Sites on the Flame-Retardant Properties of Polypropylene Composites / R. C. Martins, M. J. C. Rezende, M. A. C. Nascimento, R.S.V. Nascimento // *S.P.d.S. Ribeiro*. – 2020. – № 12. – P.2781-2801.

118. ГН 2.1.5.689-98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и

культурно-бытового водопользования: дата введения 1998-04-03 / Главный государственный санитарный врач РФ. – Официальное издание. – М.: Миндздрав России, 1998. – 77 с.

119. De la Fuente L. MI Degradation of nonylphenol ethoxylate-9 (NPE-9) by photochemical advanced oxidation tecnoogies / L. De la Fuente, T. Acosta, P. Babay, G. Curutchet, R. Candal // *Ind Eng Chem Res.* – 2010. – P.6909–6915.

120. Isabela B. Degradation of surfactant used in iron mining by oxidation technique: Fenton, photo-Fenton, and H₂O₂ /UV—A comparative study / A. Falconi, Marcela dos, P. G. Baltazar, Denise C. R. Espinosa, Jorge Alberto S. Tenório // *Molecules.* – 2021. – V. – 26. – P. 4584.

121. Пархомчук Е. В. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика. Каталитическое диспропорционировани H₂O₂ на цеолите FeZSM-5: метод. Пособие / Е. В. Пархомчук, К. А. Сашкина. – Новосибирск : РИЦ НГУ, 2015. – 12 с.

122. Таран О. П. Перовскитоподобные катализаторы типа LaVO₃ (В = Cu, Fe, Mn, Co, Ni) для глубокого жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода./ О. П. Таран, А. Б. Аюшеев, О. Л. Огородникова, И. П. Просвирин, Л. А. Исупова // *Журнал сибирского федерального университета. Серия: химия.* – 2013. – № 3. – С. 266-285.

123. Иванцова Н. А. Окислительная деструкция фенола при совместном воздействии озона и пероксида водорода / Н. А. Иванцова, М. С. Петрищева // *Вода, химия и экология.* – 2013. – № 10. – С. 90-95.

124. Ханхасаева С.Ц. Влияние физико-химических параметров на окисление фенола пероксидом водорода в присутствии Fe/Al-монтмориллонита / С.Ц. Ханхасаева, С.В. Бадмаева // *Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика.* – 2010. – № 3. – С. 88-91.

125. Исаев А. Б. Кинетика окисления азокрасителя хромового темно-синего реактивом Фентона / А. Б. Исаев, М. А. Алиева, А. Ш. Шахабудинов, А. Х.

Идрисова // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. – 2016. – № 4. – С. 84-91.

126. Исследование гомогенных процессов / Пер. с англ. В. А. Баландиной и З. З. Высоцкого; Под ред. акад. А. А. Баландина, проф. А. М. Рубинштейна. - Москва : Изд-во иностр. Лит, 1957. – С. 252.

127. Liu, D., Influence of heating on the solid acidity of montmorillonite: a combined study by DRIFT and Hammett indicators/ Liu, D. Yuan, P., Liu, H. M., Cai, J.G., Qin, Z.H., Tan, D.Y., Zhou, Q., He, H.P., Zhu, J.X., 2011. // Applied Clay Science. – 2011. – V. 52. – P. 358–363.

128. Liu D. Quantitative characterization of the solid acidity of montmorillonite using combined FTIR and TPD based on the NH₃ adsorption system./ Liu D., Yuan P., Liu H.M., Cai J.G., Tan, D.Y., He H.P., Zhu, J.X. Chen T.H // Applied Clay Science. – 2013. – V. 80–81. – P. 407-412.

129. Морозов В.В. Кристаллохимические особенности монтмориллонита по данным магнитных измерений и мессбауэровской спектроскопии/ В.В. Морозов А.А. Залуцкий // Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50. – С. 63-67.

130. Kuznetsova E. V. The catalytic and photocatalytic oxidation of organic substances using heterogeneous Fenton-type catalysts / E. V. Kuznetsova, E. N. Savinov, L. A. Vostrikova, V. N. Parmon // Water Science and Technology. – 2004. – V. 49. – № 4. – P. 109–116.

131. Kuznetsova E. V. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂ / E. V. Kuznetsova, E. N. Savinov, L. A. Vostrikova, V. N. Parmon // Applied Catalysis B: Environmental. – 2004. – V.51.– P.165–170.

132. Fidchenko M. Adsorption of neonol AF 9-10 on carbon mineral adsorbents based on natural aluminosilicate and crumb rubber / M. Fidchenko, A. Varnavskaya, M. Alekhina, G. Buzanov // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2022. – № 6. – P. 1291-1297.

133. Tunc S. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of acid Red 66 and directblue 71

from aqueous solution by Fenton process / S. Tunc, T. Gurkan, O. Duman // Chem. Eng. J. – 2012. – №181 – P. 431–442.

134. Tunc S. Monitoring the decolorization of acid Orange 8 and acid Red 44 from aqueous solution using Fenton's reagents by on-line spectrophotometric method: effect of operation parameters and kinetic study/ S. Tunc, O. Duman, T. Gurkan // Ind. Eng. Chem. Res. – 2013. – №2. – P. 1414–1425.

135. Nunez L. Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes/L. Nunez, J.A. Garcia-Hortal, F. Torrades // Dyes and Pigments. – 2007. – №75. – P. 647–652.

136. Zhang D. The white light caused by defects and complex cation distribution in $ZnAl_{2-x}Fe_xO_4$ magnetic nanocrystals / D. Zhang, B. Zhu, S. Ren, Q. Wang, Q. Wang, S. Li, B. Zhang and W. Wang // Mater. Res. Express. – 2021. – V.8. – P.025902.

137. Y. Momose, T. Sakurai and K. Nakayama Thermal Analysis of Photoelectron Emission (PE) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Data for Iron Surfaces Scratched in Air, Water, and Liquid Organics. Appl. Sci. – 2020. – №10. – P.2111; doi:10.3390/app10062111

138. Merte L. R. Redox behavior of iron at the surface of an $Fe_{0.01}Mg_{0.99}O(100)$ single crystal studied by ambient-pressure photoelectron spectroscopy / L. R. Merte, J. Gustafson, M. Shipilin, C. Zhang, E. Lundgren // CATALYSIS, STRUCTURE & REACTIVITY. – 2017. – №3. – P.95.

139. Yamashita T. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials / T. Yamashita and P. Hayes // Appl. Surf. Sci. – 2008. – № 254. – P.2441–2449.

140. Arrigo R. On the High Structural Heterogeneity of Fe-Impregnated Graphitic-Carbon Catalysts from Fe Nitrate Precursor / R. Arrigo and M.E. Schuster // Catalysts. – 2019. – № 5. – P. 115-119.

141. ЗАО «Керамзит» : Официальный сайт. – Серпухов, 2010. –URL: <https://zao-keramzit.com/> (дата обращения 17.02.2022)

142. ООО «ПРОФСНАБ»: официальный сайт. – Москва, Обновляется в течение суток. – URL:<https://www.profsnab.su> (дата обращения 17.02.2022)

143. Альфа фильтр: официальный сайт, Москва. – Обновляется в течение суток. – URL: <https://alfafiltr.com> (дата обращения 17.02.2022)

144. Любименко В.А. Методические указания к выполнению курсовой работы по дисциплине «Методы оптимизации эксперимента в химической технологии» для направления подготовки магистров 18.04.01 – Химическая технология / В.А. Любименко. – М: [б. и], 2017. – 31 с.

Приложение 1. Расчет относительной погрешности измерений

Пример расчета определения относительной погрешности для спектрометрического определения НПАВ, йодометрического определения остаточного содержания пероксида водорода, дзета-потенциала, представлены ниже. Были проведены серия из трех параллельных экспериментов. Результаты измерений представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Расчетные данные погрешности измерений

№ эксперимента	Спектрометрическое определение НПАВ, D	Йодометрическое определение H ₂ O ₂ , C _{H2O2} , Мг/л	Дзета-потенциал, мВ
1	0,0596	76,0	9,74
2	0,0551	77,0	9,32
3	0,0489	74,3	9,47

Статистическую обработку результатов эксперимента после выявления и устранения систематических погрешностей и исключения грубых промахов проводили с использованием следующих метрологических параметров в соответствии с распределением Стьюдента [144].

Среднее значение единичных определений (\bar{x}) вычисляли по уравнению:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n}, \quad (5.1)$$

$$\bar{x}_1 = 0,0545$$

$$\bar{x}_2 = 75,33$$

$$\bar{x}_3 = 9,51$$

где x_i – величина единичного определения; n – число экспериментов.

Среднеквадратичное отклонение (S_r) – меру разброса результатов эксперимента относительно среднего значения вычисляли по уравнению:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_1 - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (5.2)$$

$$S_{r1}=0,0053$$

$$S_{r2}=2,0816$$

$$S_{r3}=0,2128$$

Дисперсию (S_r^2), которая характеризует воспроизводимость результатов эксперимента, находили по уравнению:

$$s^2_r = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_1 - \bar{x})^2}{n-1} \quad (5.3)$$

$$S^2_{r1}=0,0028$$

$$S^2_{r2}=4,3333$$

$$S^2_{r3}=0,0453$$

Доверительный интервал ($\Delta\bar{x}$) был рассчитан по уравнению:

$$\Delta\bar{x} = \pm \frac{t(P, f) \cdot S_r}{\sqrt{n}}, \quad (5.4)$$

$$\Delta\bar{x}_1 = 0,0133$$

$$\Delta\bar{x}_2 = 5,1679$$

$$\Delta\bar{x}_3 = 0,5283$$

где $t(P, f)$ – коэффициент Стьюдента (t-критерий) при выбранной доверительной вероятности P и числе степеней свободы $f = n - 1$.

Относительное стандартное отклонение (Δ) находили по уравнению:

$$\Delta = S_r / \bar{x} \cdot 100 \%. \quad (5.5)$$

$$\Delta_1 = 9,85\%$$

$$\Delta_2 = 2,76\%$$

$$\Delta_3 = 2,23\%$$

Приложение 2. Дериватограммы УММ

Результаты термогравиметрического анализа полученных образцов УММ в среде аргона приведены на рисунках 5.1-5.9.

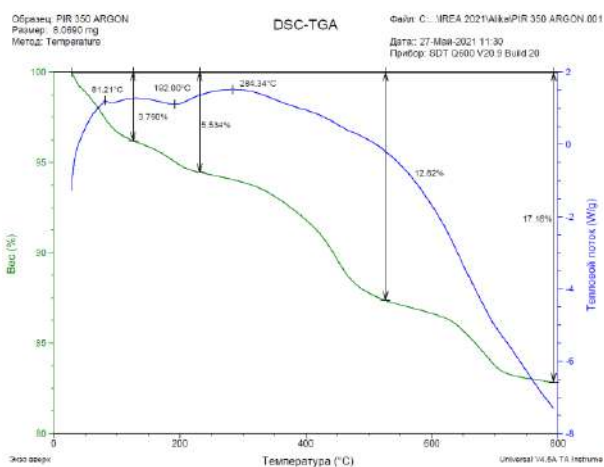


Рисунок 5.1 – Дериватограмма УММ, пирилизованного при 350°C

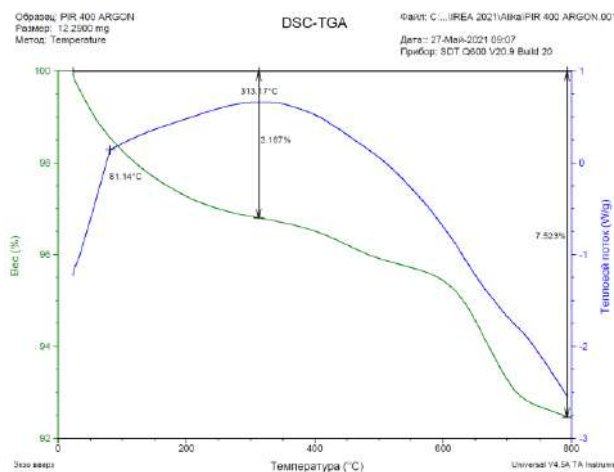


Рисунок 5.2 – Дериватограмма УММ, пирилизованного при 400°C

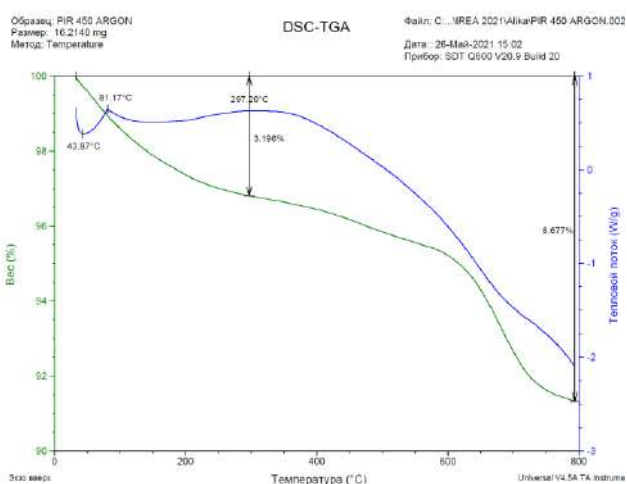


Рисунок 5.3 – Дериватограмма УММ, пирилизованного при 450°C

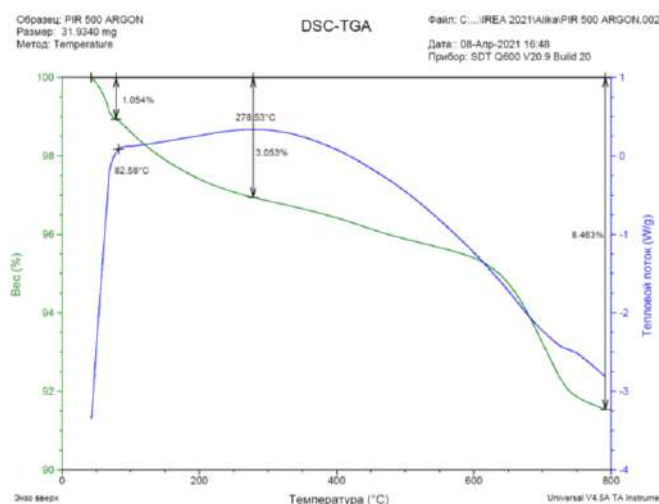


Рисунок 5.4 – Дериватограмма УММ, пирилизованного при 500°C

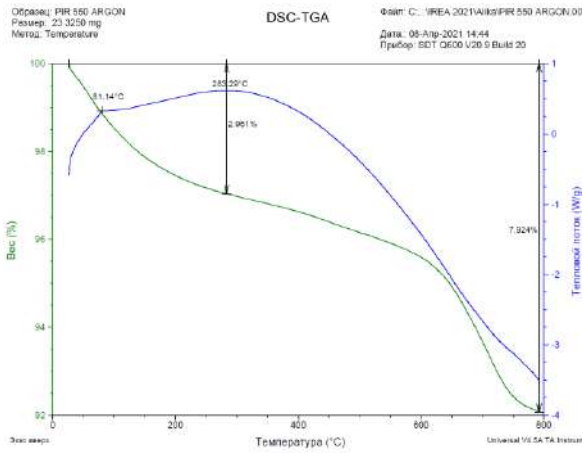


Рисунок 5.5 – Дериватограмма УММ,
пирилизованного при 550°C

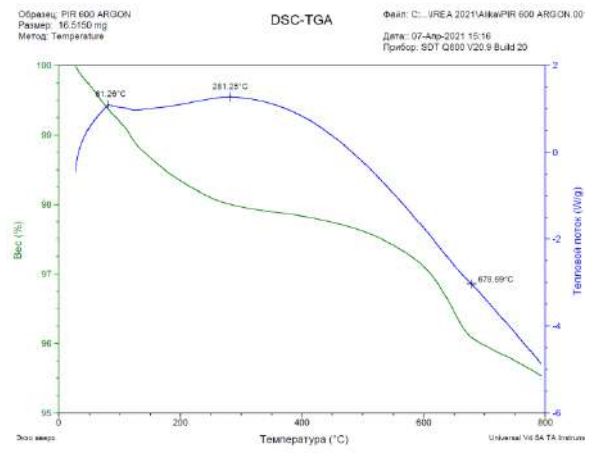


Рисунок 5.6 – Дериватограмма УММ,
пирилизованного при 600°C

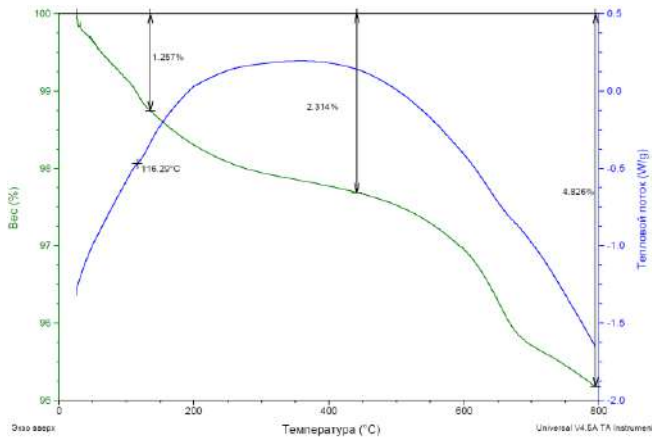


Рисунок 5.7 – Дериватограмма УММ,
пирилизованного при 650°C

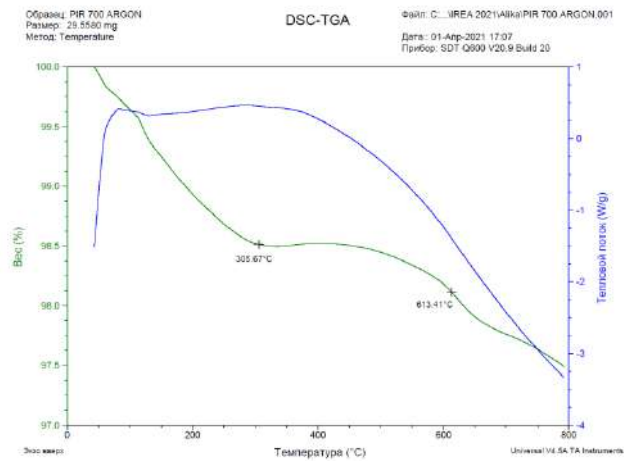


Рисунок 5.8 – Дериватограмма УММ,
пирилизованного при 700°C

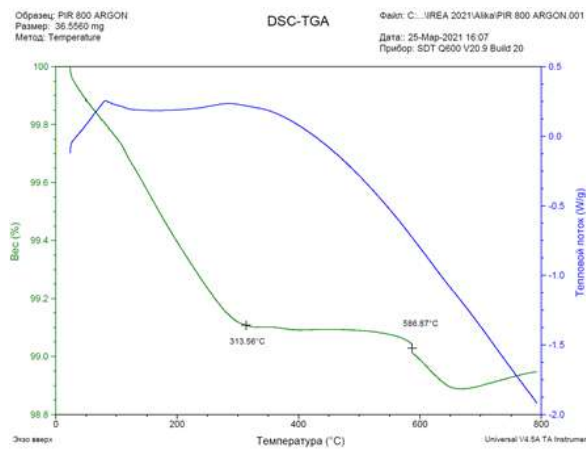


Рисунок 5.9 – Дериватограмма УММ,
пирилизованного при 800°C

Приложение 3. Энергодисперсионные спектры образцов УММ

Энергодисперсионные спектры, приведенные на рисунках 5.10-5.19, отображают основные элементы, входящие в состав модифицированных углеродом глин.

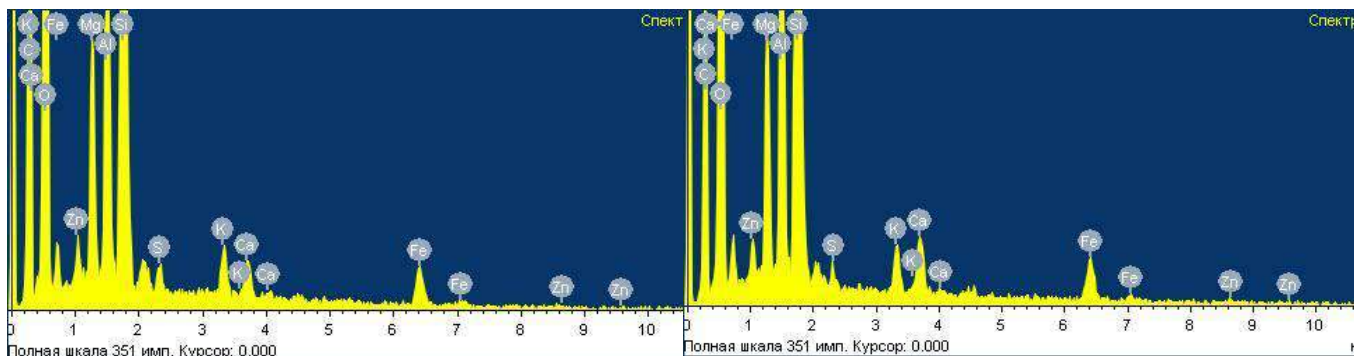


Рисунок 5.10 – Энергодисперсионный спектр образца УММ №1

Рисунок 5.11 – Энергодисперсионный спектр образца УММ №2

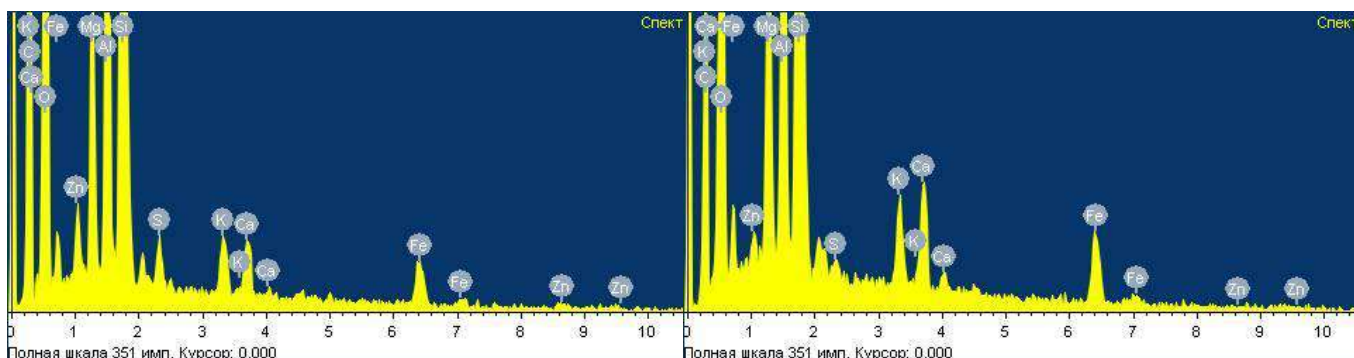


Рисунок 5.12 – Энергодисперсионный спектр образца УММ №3

Рисунок 5.13 – Энергодисперсионный спектр образца УММ №4

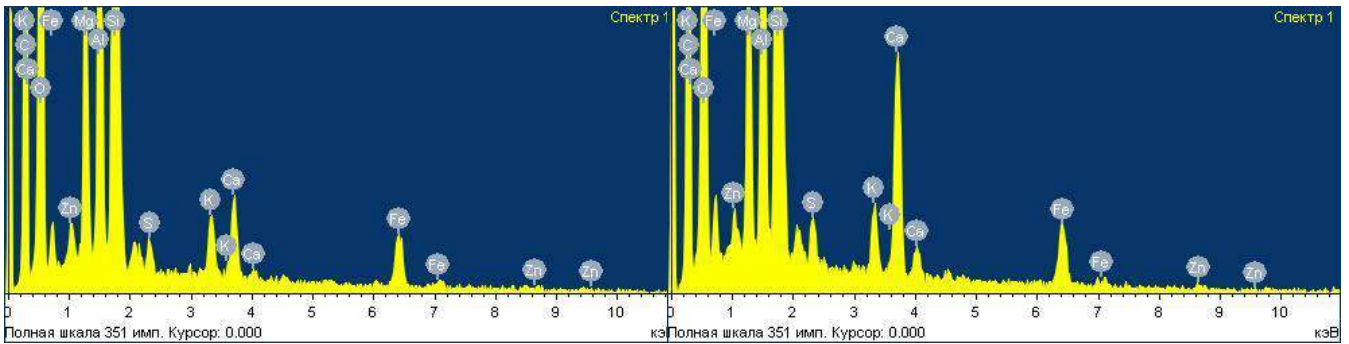


Рисунок 5.14 – Энергодисперсионный спектр образца УММ №5

Рисунок 5.15 – Энергодисперсионный спектр образца УММ №6

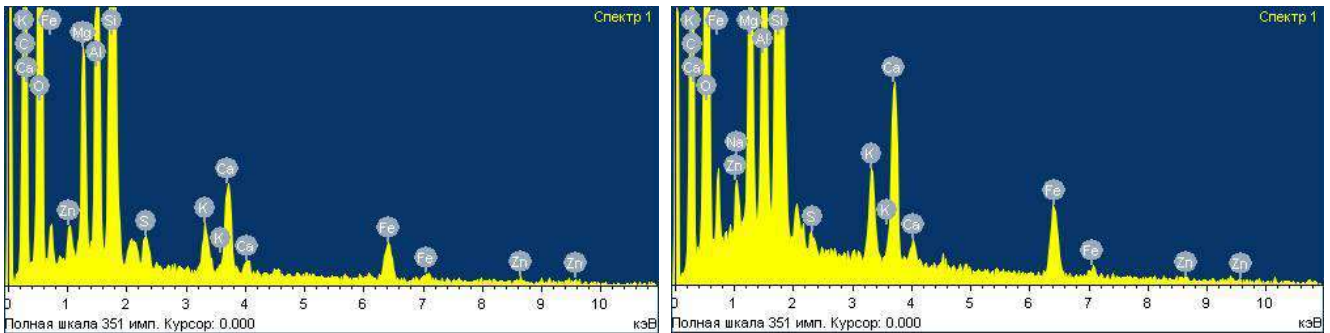


Рисунок 5.16 – Энергодисперсионный спектр образца УММ №7

Рисунок 5.17 – Энергодисперсионный спектр образца УММ №8

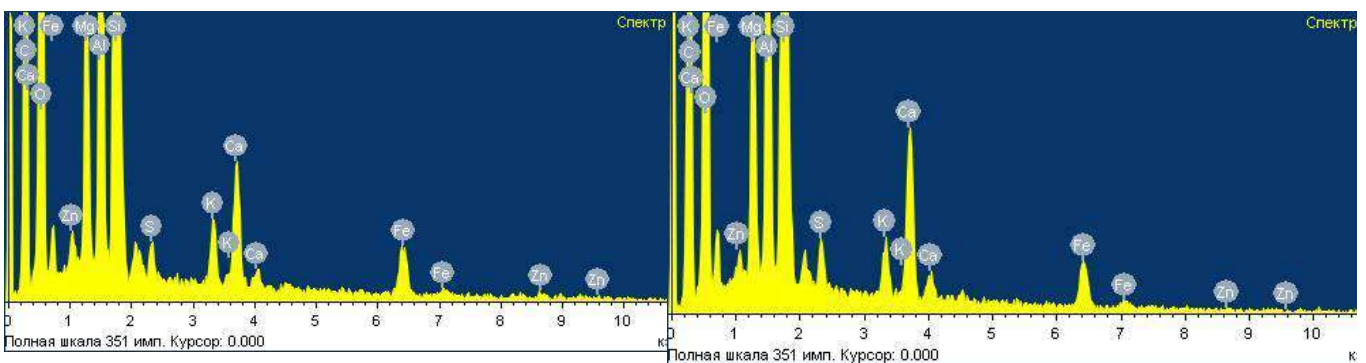


Рисунок 5.18 – Энергодисперсионный спектр образца УММ №9

Рисунок 5.19 – Энергодисперсионный спектр образца УММ №10

Приложение 4. Значения ζ -потенциала коллоидных систем УММ

Таблица 5.2 – Значения ζ -потенциала коллоидных систем УММ в зависимости от температуры пиролиза

Фракция УММ, мм	Значение ζ -потенциала, мВ									
	Температура пиролиза, °С									
	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800
0.1-0.05	-11,33	-8,65	-6,55	-6,43	-16,90	-24,60	-33,97	-3,68	-6,79	-8,05
<0.05	-9,51	-8,17	-8,20	-6,85	-13,20	-21,80	-29,23	-4,93	-8,63	-11,02

Приложение 5. Акт о внедрении



140009, МО, Люберецкий р-н, д. Машково, пос.
Красково
Промзона, Корневский туп., 2 лит В
Тел.: 8 (800) 700-35-06, +7 (495) 943-10-25
info@eko-fond.ru, www.eko-fond.ru
ИНН 7701597300, КПП 502701001

«УТВЕРЖДАЮ»

Председатель Совета Фонда
рационального природопользования
Аленцин В.М.

«1» февраля 2023 г.

АКТ

об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Фидченко Михаила Михайловича

Комиссия в составе:

председатель – председатель Совета Фонда рационального природопользования Аленцин Владимир Михайлович,

члены комиссии: генеральный директор Фонда рационального природопользования Репин Максим Анатольевич, инженер участка Усков Вадим Владимирович

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Углеродно-минеральные адсорбенты и катализаторы для очистки сточных вод от ПАВ», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в производственной деятельности «Фонда рационального природопользования» при разработке технологических решений по термической утилизации твёрдых отходов в виде:

1) технических предложений по осуществлению режима пиролиза некондиционных резиновых отходов с целью выпуска адсорбционно активного продукта:

- смесь природной глины (размер до 0,25-0,5 мм, естественная влажность) с фрагментами шинной крошки (размером 0,5-1 мм) (Приложение, фото 1 и 2) в массовом отношении 3 : 1,

- формование приготовленной смеси с помощью экструдера с добавлением воды, получения цилиндрических гранул размером 0,5/1 см (диаметр/высота)

- режим пиролиза: скорость нагрева 10 °С/мин, конечная температура 650-750 °С, время выдержки 0,5 ч.

2) экспериментальных данных по выходу, объемам пор, сорбционной



140009, МО, Люберецкий р-н, д. Машково, пос.
Красково
Промзона, Корневский туп., 2 лит В
Тел.: 8 (800) 700-35-06, +7 (495) 943-10-25
info@eko-fond.ru, www.eko-fond.ru
ИНН 7701597300, КПП 502701001

активности, иным техническим характеристикам продукта (Приложение, фото 3):

- выход от массы сырья, % - 84,0
- суммарная пористость, см³/г – 0,57
- объёмы сорбирующих пор, см³/г: по воде – 0,54; бензолу – 0,42
- сорбционная активность по йоду, % -10,9
- сорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г - 10
- насыпная плотность, г/см³ – 0,50
- фракционный состав, масс. %:
 - >2 мм – 10
 - 1-2мм – 7
 - 0,5-1 мм– 79
 - < 0,5 мм - 4

- прочность гранул – 150 ± 3 кг/см²

Совокупность этих показателей характеризует материал как преимущественно среднезернистый углеродно-минеральный адсорбент с преобладанием мезопористой структуры. Его сорбционная активность по тестовым веществам может указывать на возможность его использования для очистки воды.

3) рекомендаций по использованию продукта для очистки ливневых сточных вод предприятия от органических загрязняющих веществ. При дозировке адсорбента 17,8 г/л достигается степень очистки 99,9 % при начальной концентрации АФ-9-10 100 мг/л.

Использование указанных результатов позволяет найти эффективное применение отходам резинотехнических изделий (РТИ), в основном реализуемых в качестве дешёвых покрытий, по сравнению с которыми получаемый адсорбент является более дорогостоящим продуктом, а также способен обеспечить очистку сточных вод самого предприятия. Предлагаемые автором решения и результаты способствуют ресурсосбережению и повышению экологической безопасности деятельности «Фонда рационального природопользования».

Председатель комиссии  Аленин В.М.

Члены комиссии:  Репин М.А.

 Усков В.В.