

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D060600-«Химия»

Калмахановой Маржан Сеитовны

«Применение природных и столбчатых глин при очистке сточных вод методом адсорбции и жидкого каталитического пероксидного окисления»

Общая характеристика диссертационного исследования.

Исследование посвящено разработке материалов на основе природных и столбчатых глин. Модификация природных глин ионами металлов циркония, цинка, железа и меди позволяет развить пористость и придать каталитическую активность материалам в современных процессах окисления для обработки экологически опасных соединений, содержащихся в сточных водах. Конкретно, окисление 4-нитрофенола каталитическим жидким пероксидным окислением и очистка сточных вод путем адсорбции тяжелых металлов, главным образом никеля, в мягких условиях изучалось с использованием глинистых материалов в качестве недорогих катализаторов и адсорбентов.

Основные методы физико-химической характеристики материалов, использованные в исследовании, включали инфракрасную спектроскопию с Фурье-преобразованием (ИКС), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), рентгеновский дифракционный анализ (РДА), термогравиметрический анализ (ТГА), адсорбцию азота при 77 К, элементный анализ и определение точки нулевого заряда (ТНЗ).

Актуальность исследования

Очистка сточных вод, содержащих опасные органические соединения и тяжелые металлы, является одной из актуальных проблем, стоящих перед обществом. Жидкое каталитическое пероксидное окисление является одним из наиболее привлекательных решений для обработки потоков отходов, содержащих органические загрязнители, которые не подлежат сжиганию или слишком концентрированы для биологической очистки (или содержат биологически неразлагаемые загрязнители). По сравнению с другими методами наиболее предпочтительным является окисление перекисью водорода благодаря высокому потенциалу окисления и нетоксичным конечным продуктам (углекислый газ и вода). Жидкое каталитическое пероксидное окисление приводит к почти полному удалению 4-нитрофенола из сточных вод.

В последние годы растет опасность загрязнения окружающей среды ионами токсичных металлов в результате сброса сточных вод гальванических, горнодобывающих и аккумуляторных производств. Природные и модифицированные глины имеют большую площадь

поверхности и высокую ионообменную емкость, что позволяет использовать их в качестве эффективных адсорбентов для удаления тяжелых металлов из сточных вод. В связи с этим растет научный интерес к созданию новых экологически безопасных технических решений и недорогих материалов (адсорбентов и / или катализаторов) на основе глин. Их использование в качестве адсорбента и катализатора для сточных вод химической промышленности является актуальной и приоритетной задачей.

Целью исследования является разработка катализаторов и адсорбентов путем модификации природных глин, повышения каталитической активности и пористости для удаления органических загрязнителей методом жидкого пероксидного окисления и для адсорбции тяжелых металлов, соответственно.

Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- Приготовление столбчатых глин, модифицированных Zr, Fe-Zn и Fe-Cu-Zr из природных глин Казахстана, добываемых из месторождений Акжар, Каратау и Кокшетау.
- Изучение физико-химических свойств природных и разработанных столбчатых глин методами ИКС, СЭМ, ПЭМ, РДА, ТГА, адсорбции азота при 77 К, элементного анализа, ТНЗ.
- Исследование каталитической активности модифицированных глин в реакции разложения перекиси водорода, а также при окислении 4-нитрофенола перекисью водорода в водных растворах.
- Изучение зависимости каталитической активности и стабильности полученных материалов от способа их получения и их физико-химических свойств.
- Моделирование кинетики окисления 4-нитрофенола.
- Исследование адсорбционной способности разработанных столбчатых глин по отношению к тяжелым металлам.

Объектами исследования в данной работе были следующие материалы и целевые загрязнители: природные глины Акжарского, Каратауского и Кокшетауского месторождений, 4-нитрофенол, катализаторы на основе природных глин и активных металлов, модельные растворы сточных вод, содержащие тяжелые металлы.

Предметом исследования является взаимодействие природных глин с ионами активных металлов, получение столбчатых глин, структура и каталитические свойства разработанных катализаторов и адсорбционные свойства материалов в качестве адсорбентов по отношению к тяжелым металлам.

Методы исследования. Исследования проводились с использованием общепринятых научных и экспериментальных методов. В этой работе были использованы современные устройства:

- Оборудование, используемое для жидкого пероксидного окисления 4-нитрофенола: высокоэффективный жидкостной хроматограф, анализатор общего органического углерода и спектрофотометр UV / Vis. Испытания каталитических свойств были проведены на окислительной установке в

Политехническом институте Браганса и LSRE-LCM / IPB (Браганса, Португалия).

- Оборудование, используемое для характеристики материалов: Рентгеноспектральный анализ с помощью спектрометра Inca Energy фирмы Oxford Instruments с использованием электронного микрозонда (ЭМЗ) марки Super probe 733 от JEOL, Inca Energy с дисперсионным спектрометром от Oxford Instruments, Англия (Институт геологических наук им. К.И. Сатпаев), Электронный микроскоп FEI Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M, оснащенный энергодисперсионным спектрометром (EDS), Трансмиссионная электронная микроскопия на приборе LEO 906E (Университет Порто, Португалия), Термогравиметрический анализ (ТГА) на приборе Netzsch STA 409 PC (Политехнический институт Браганса, Португалия), прибор ИКС (Infraspek, модель FSM 1201, Россия, Санкт-Петербург), Атомный эмиссионный спектрометр Agilent 4200 MP-AES, оснащенный генератором азота Agilent 4107 (ТарГУ, Тараз). Испытание адсорбционных свойств разработанных материалов проводилось в лаборатории кафедры «Химия и химическая технология» при Таразском государственном университете им. М.Х. Дулати.

Научная новизна исследования заключается в разработке новых способов получения катализаторов путем образования столбов природных глин и их использования в жидком каталитическом пероксидном окислении 4-нитрофенола и в адсорбции тяжелых металлов (никеля). В результате проведенных исследований:

- Впервые синтезированы катализаторы для жидкого пероксидного окисления 4-нитрофенола на основе природных глин Казахстана модифицированных Zr, Fe-Zn и Fe-Cu-Zr, добываемых из месторождений Акжар, Каратау и Кокшетау.

- Впервые природные глины Жамбылской области охарактеризованы методами ИКС, СЭМ, ПЭМ, РДА, ТГА, адсорбции азота при 77 К, элементного анализа, ТНЗ с целью их использования в качестве носителей для катализаторов.

- Впервые создана кинетическая модель жидкого пероксидного окисления 4-нитрофенола на поверхности катализатора.

- Исследована адсорбционная способность разработанных столбчатых глин по отношению к тяжелым металлам.

Теоретическая значимость исследования. Результаты исследования способов получения столбчатых глин существенно расширяют теоретические представления об особенностях формирования колонн на поверхности минеральных глин, и вносят существенный вклад в теорию и практику способов получения катализаторов на основе природных материалов. Показан химизм формирования активных центров катализаторов в процессе модификации глин ионами активных металлов. Предложен механизм окисления 4-нитрофенола пероксидом водорода на поверхности полученного катализатора.

Практическая ценность работы. Разработан способ получения эффективного катализатора окисления органических загрязнений на основе доступных природных глин отечественных месторождений. Способ получения катализатора исключает высокотемпературные процессы, применение токсичных реагентов. Показано, что полученные катализаторы проявляют высокую окислительную активность по отношению к 4-нитрофенолу при температуре не выше 50°C и атмосферном давлении. Конечным продуктом окисления являются не токсичные углекислый газ и вода. Показано также, что полученные катализаторы могут быть использованы в качестве адсорбентов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Разработанные катализаторы отвечают требованиям 12 принципов зеленой химии.

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами. Исследовательская работа проводилась в Ассоциированной Лаборатории Инженерно-Разделительной и Реакционной Лаборатории Катализа и Материалов (LSRE-LCM), Политехнический Институт Браганса, Португалия. Эта работа также является результатом проекта «AIProcMat @ N2020 - Передовые промышленные процессы и материалы для устойчивого северного региона Португалии 2020» со ссылкой NORTE-01-0145-FEDER-000006, поддержанного NORTE 2020, в рамках Portugal 2020 Соглашение о партнерстве через ЕФРР и Проект POCI-01-0145-FEDER-006984 - Ассоциированная лаборатория LSRE-LCM, финансируемое ЕФРР через COMPETE 2020 - POCI - и национальными фондами через FCT.

Основные положения, выносимые на защиту.

- способы приготовления столбчатых глин на основе минеральных глин путем модификации ионами Zr, Fe-Zn и Fe-Cu-Zr .
- результаты исследований процесса каталитического окисления 4-нитрофенола на разработанных катализаторах;
- результаты физико-химического исследования структуры разработанных катализаторов.
- кинетическая модель процесса окисления 4-нитрофенола на поверхности полученного катализатора.
- результаты исследований процесса адсорбции ионов тяжелых металлов на столбчатых глинах.

Личный вклад автора заключается в анализе литературы и патентных исследований, проведении экспериментальных исследований, проведении расчетов, анализов и обобщении полученных результатов.

Апробация работы

Основные положения диссертации были доложены и обсуждены на следующих конференциях и конгрессах: Международная научно-практическая конференция «Научные исследования в деталях» (Шымкент, 2017), X международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы современной науки» (Томск, 2018), Международная научно-практическая конференция «Современные направления развития образования и науки в области химии, биологии, экологии и географии» (Алматы, 2017),

IV Международная российско-казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов». (Алматы, 2018 г.), Международная конференция «Управление водой, отходами и энергией» (Испания. Мадрид, 2018 г.) и Международная конференция «XXIV Лусо-галицкое химическое совещание» (Порту, Португалия, 2018 г.). Международная конференция «5th International Conference Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities» (Лиссабон, Португалия, 2019г.).

Участие в национальных и международных конкурсах

1-е место в конкурсе научных разработок магистрантов и докторантов Таразского государственного университета (г. Тараз, 2018 г.) и участия в международном конкурсе стран исламского мира «Transformers pitch event», организованном Исламским банком развития. Работа вошла в число 20 лучших проектов (Астана, 2018), первое место в республиканском конкурсе «Молодой ученый -2018» среди молодых ученых южного региона Республики Казахстан. Награжден акимом Жамбылской области за лучший инновационный, научный и деловой стартовый проект среди молодежи Жамбылской области.

Основные результаты:

При выполнении настоящей диссертационной работы были разработаны методы приготовления катализаторов с одним, двумя и тремя переходными металлами (Zr, Fe-Zn, Fe/Cu/Zr) на основе природных глин для очистки сточных вод и удаления тяжелых металлов. Совокупность полученных новых научных результатов в настоящей диссертационной работе позволяет сделать следующие выводы:

1. Разработан способ получения катализаторов на основе столбчатых глин, модифицированных ионами Zr, Fe-Zn и Fe-Cu-Zr с высокой каталитической активностью в реакциях жидкого каталитического окисления 4-нитрофенола. Отличительная особенность способа заключается в предварительном промывании исходных природных глин 37% соляной кислотой в течение 24 часов с последующей промывкой водой при температуре 50⁰С.
2. На основании комплексных физико-химических исследований (ИКС, СЭМ, ПЭМ, РДА, ТГА, адсорбции азота при 77 К, элементного анализа, ТНЗ) установлены основные структурные и физико-химические характеристики природных и столбчатых глин.
3. ИК-исследование показало целостность структурной решетки глины, включающей оксиды активных металлов.
4. Методом сканирующей электронной микроскопии было показано закрепление частиц оксидов металлов на поверхности глины.
5. На основании результатов рентгено-дифракционного анализа природные глины Акжар и Каратау отнесены к монтмориллонитовой группе.
6. Термогравиметрический анализ показал потерю веса для Кокшетауской природной глины 9% и 12% для Каратау в интервале при 50-100 ° С.

Таким образом, наибольшая потеря массы наблюдалась в глинах Каратау.

7. Методом ПЭМ установлено присутствие частиц ионов активных металлов на поверхности столбчатых глин.
8. Исследования адсорбции азота показали увеличение удельного объема столбчатых глин в сравнении с исходными образцами ($0.023-0.038 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ для Акжар, $0.030-0.038 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ для Каратау, $0.069-0.071 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ для Кокшетау).
9. По исследованиям точки нулевого заряда кислотность катализаторов, характеризуется как слабокислая ($\text{ТНЗ} \approx 6$). Поэтому, полученные катализаторы при контакте с кислыми водными растворами ($\text{pH} < 6$) заряжаются положительно, что благоприятно отражается на адсорбции отрицательных ионов, присутствующих в растворе.
10. 100% конверсия 4-нитрофенола была получена при окислении в мягких условиях ($C_{4\text{-НФ}} = 5 \text{ г L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 17,8 \text{ г л}^{-1}$, $C_{\text{кат}} = 2,5 \text{ г л}^{-1}$, начальный $\text{pH} = 3,0$ и $T = 50^\circ \text{ C}$). Удаление ООУ при этих же условиях достигает 78,4% , окисление 4-нитрофенола 100% после 60 мин контакта с трехкомпонентными столбчатыми глинами Fe / Cu / Zr.
11. Катализаторы Zr, Fe/Zn, Fe/Cu/Zr-Акжар проявляли более высокую каталитическую активность, по сравнению с остальными образцами. Модификация монтмориллонитовой глины с использованием различных катионов Fe, Cu, Zr, Zn для столбчатых глин может быть использована для получения катализаторов для очистки от 4-нитрофенола.
12. Была исследована кинетика окисления 4-нитрофенола перекисью водорода в присутствии катализаторов (Zr, Fe/Zn, Fe/Cu/Zr – столбчатых глин). Все полученные кинетические константы значительно выше при использовании Fe / Cu / Zr- столбчатых глин по сравнению с природными глинами. Кинетические константы потребления перекиси водорода ($k_{\text{H}_2\text{O}_2}$) и первые кинетические константы удаления ООУ показывают значения в пятьдесят раз больше при использовании Fe / Cu / Zr- столбчатых глин ($k_{\text{H}_2\text{O}_2}$, $k_1 > 2,2 \text{ л г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$), чем с природными глинами ($k_{\text{H}_2\text{O}_2}$, $k_1 < 0,07 \text{ л г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$), что свидетельствует о гораздо более высокой активности полученных столбчатых глин по сравнению с исходными природными глинами.
13. Была рассчитана кинетическая модель, способная с достаточной точностью прогнозировать экспериментальные данные, получаемые в различных прогонах, что позволяет глубже понять динамику процесса жидкого пероксидного окисления. Согласно этим результатам, начальная минерализация выше при использовании Fe / Cu / Zr-Каратау столбчатых глин ($k_1 = 2,803 \text{ л г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ и $k_2 > 2,35 \text{ л г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$), чем с Fe / Cu / Zr- Акжар столбчатых глин ($k_1 = 2,752 \text{ л г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ и $k_2 > 2,750 \text{ л г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$).
14. Согласно исследованиям, касающимся адсорбции тяжелых металлов в мягких условиях ($C_{\text{Ni(II)}} = 50 \text{ мг/л}^{-1}$, $C_{\text{кат}} = 2,5 \text{ г /л}^{-1}$, начальный $\text{pH} = 6,0$), было установлено, что катализаторы Fe/Zn- Каратау после 8 часов

реакции обеспечили удаление ионов тяжелого металла на 90%, а Fe/Cu/Zr-Акжар на 81%.

Оценка полноты решений поставленных задач.

Цели и задачи, поставленные в диссертационной работе, решены полностью:

- Получены столбчатые глины, активированные ионами Zr, Fe-Zn и Fe-Cu-Zr на основе природных глин Казахстана, добываемых из месторождений Акжар, Каратау и Кокшетау.

- Изучены физико-химические свойства природных и разработанных столбчатых глин методами ИКС, СЭМ, ПЭМ, РДА, адсорбции азота при 77⁰ К, элементного анализа, ТНЗ.

- Исследована каталитическая активность модифицированных глин в реакции разложения перекиси водорода, а также при окислении 4-нитрофенола перекисью водорода в водных растворах.

- Изучена зависимость каталитической активности и стабильности полученных материалов от способа их получения и их физико-химических характеристик.

- Разработана кинетическая модель процесса окисления 4-нитрофенола.

- Исследована адсорбционная способность разработанных столбчатых глин по отношению к тяжелым металлам.

Публикации

По результатам выполненных работ были опубликованы следующие документы:

- 3 статьи - в изданиях, опубликованных в журналах, рекомендованных комитетом по контролю в сфере образования и науки министерства образования и науки Республики Казахстан

- 1 статья - в журнале Международной базы данных Scopus

- 2 статьи - в журнале с импакт-фактором, входящем в базу данных Thomson Reuters International Database

- 8 тезисов в публикуемых материалах отечественных и зарубежных международных конференций

- 1 заключение о выдаче патента на полезную модель

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 98 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех разделов, заключения, списка использованных источников. Работа содержит 19 таблицы, 58 рисунка, 140 наименований списка использованных источников.