



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-4-78-89>
УДК 541.183.: 66.096.5: 544.478

Поступила 13.11.2020
Received 13.11.2020

ТЕНДЕНЦИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

А. С. ПАНАСЮГИН, Л. П. ДОЛГИЙ, И. Л. КУЛИНИЧ, А. А. ГЕРАСИКОВА, А. В. МИКИШКО,
Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65.
E-mail: niilogaz@tut.by

Н. П. МАШЕРОВА, А. Р. ЦЫГАНОВ, Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь, ул. Свердлова, 13а. E-mail: mascherova.nat@mail.ru

В работе дана общая характеристика сфер применения бентонитовых глин. Проведена оценка ряда месторождений с точки зрения возможности их использования в различных технологических процессах. Проведен анализ направлений применения бентонитовых глин в литейном производстве.

С использованием методов рентгенофазового и газохроматографического анализа, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрии и прямых адсорбционно-структурных измерений показано, что материалы, полученные на основе монтмориллонита и гетероядерных гидроксокомплексов Cr-Cu, обладают большей термостабильностью и лучшими сорбционными характеристиками по сравнению с монтмориллонитом, фиксированным моноядерными гидроксокомплексами Cr.

С использованием монтмориллонита, модифицированного гетероядерными гидроксокомплексами Cr-Cu, обладающего наилучшими адсорбционно-структурными показателями, и цеолита НЦВМ разработана лабораторная партия смешанных адсорбентов-катализаторов.

Данный материал изучен в процессах глубокого окисления паров низкоконцентрированных органических веществ, таких, как ацетон, толуол, этилацетат, этанол, бутанол и бутилацетат.

Установлено, что степень конверсии на смешанных адсорбентах-катализаторах для изученных адсорбатов составляет 94,9–97,7 (средняя 96,2%).

Ключевые слова. Бентонитовые глины, монтмориллонит, литейные формы, адсорбенты-катализаторы, сшитые глины, цеолит НЦВМ.

Для цитирования. Панасюгин, А. С. Тенденции использования бентонитовых глин / А. С. Панасюгин, Л. П. Долгий, И. Л. Кулинич, А. А. Герасикова, А. В. Микишко, Н. П. Машерова, А. Р. Цыганов // *Литье и металлургия*. 2020. № 4. С. 78–89. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-4-78-89>.

TRENDS IN THE USE OF BENTONITE CLAYS

A. S. PANASYUGIN, L. P. DOLGIY, I. L. KULINICH, A. A. GERASIKOVA, A. V. MIKISHKO,
Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: niilogaz@tut.by
N. P. MASHEROVA, A. R. TSYGANOV, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, 13a,
Sverdlova str. E-mail: mascherova.nat@mail.ru

The paper gives a general description of the areas of application of bentonite clays. A number of deposits were evaluated in terms of their use in various technological processes. Analysis of directions of application of bentonite clays in foundry was carried out.

Using the methods of X-ray and gas chromatographic analysis, scanning electron microscopy, thermogravimetry and direct adsorption-structural measurements, it is shown that materials obtained from montmorillonite and heteronuclear hydroxo complexes Cr-Cu have greater thermal stability and better sorption characteristics compared to montmorillonite fixed by mononuclear hydroxo complexes.

Using montmorillonite modified with heteronuclear hydroxo complexes Cr-Cu with the best adsorption-structural parameters and zeolite NCVM, a laboratory batch of mixed adsorbent catalysts has been developed.

This material has been studied in deep vapor oxidation processes of low concentrated organic substances such as acetone, toluene, ethyl acetate, ethanol, butanol and butyl acetate.

The conversion rate on the mixed adsorbent catalysts for the studied adsorbates was found to be 94.9–97.7 (average 96.2%).

Keywords. Bentonite clays, montmorillonite, casting molds, adsorbents-catalysts, crosslinked clays, zeolite HZHM.

For citation. Panasyugin A. S., Dolgiy L. P., Kulinich I. L., Gerasikova A. A., Mikishko A. V., Masherova N. P., Tsyganov A. R. Trends in the use of bentonite clays / *Foundry production and metallurgy*, 2020, no 4, pp. 78–89. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-4-78-89>.

Введение

Развитие промышленных технологий приводит к неуклонному расширению сфер применения природных глинистых минералов. Одновременно с этим развитие технологий, освоение новых производственных процессов и видов продукции все актуальнее ставит задачи по охране окружающей среды, а также разработке материалов и способов нейтрализации загрязнителей. В реальных производственных процессах практически всегда суммарные концентрации выделений загрязняющих веществ колеблются в широком диапазоне и, как следствие, оптимизировать режим работы систем нейтрализации весьма проблематично.

Целью данной работы являлось проведение анализа тенденций применения бентонитовых глин в различных областях, в частности в машиностроении.

Результаты и их обсуждение

Анализ и общая характеристика основных сфер применения бентонитовых глин

Основным породообразующим компонентом бентонитовых глин является преимущественно монтмориллонит (> 60–70%), в свою очередь входящий в группу смектита. В качестве примесных компонентов встречаются кварц, полевые шпаты, кальцит, редко пирит и органическое вещество, а также другие глинистые минералы – каолинит, иллит, смешанослойные глинистые минералы, реже хлорит и вермикулит. Смектиты представляют собой гидратированные алюмосиликаты, состоящие из двух тетраэдрических и расположенной между ними одной октаэдрической сетки, образующих слой 2:1. Благодаря изоморфным замещениям в составе октаэдрических и тетраэдрических сеток формируется отрицательный заряд слоя, который компенсируется межслоевыми катионами и обеспечивает высокие сорбционные свойства бентонитовых глин. Для монтмориллонита характерна преимущественная локализация заряда в составе октаэдрических сеток, что приводит к высокой сорбции катионов и органических компонентов. По характеру обменных катионов в составе межслоевого комплекса монтмориллонита бентонитовые глины подразделяются на щелочные (натриевые) и щелочноземельные (кальций, магний) типы. Щелочные бентониты обладают более высокими технологическими свойствами по сравнению с щелочноземельными, в связи с тем что ионы щелочных металлов, в первую очередь натрия, имеют более высокий потенциал гидратации. В результате набухание Na-монтмориллонитов значительно выше, чем Ca-монтмориллонитов. Также на свойства бентонитов оказывает влияние локализация заряда. Высокие сорбционные показатели и высокая набухаемость связаны с отсутствием заряда в тетраэдрической сетке, напротив, появление небольшой доли тетраэдрического заряда приводит к уменьшению сорбционной способности и снижению набухания. В той же степени на сорбционные показатели влияет и показатель средней величины заряда слоя – снижение сорбционной емкости при увеличении или излишнем снижении величины заряда слоя. Указанные особенности структуры монтмориллонита определяют специфические свойства, такие, как связующая и сорбционная способность, термостойкость и др. Таким образом, бентонитовые глины имеют важное значение и рассматриваются как перспективное и широко используемое промышленное сырье [1].

В табл. 1 приведены результаты анализа долей использования бентонитовых глин в различных областях [2,3].

Таблица 1. Доля использования бентонитовых глин в различных областях

Отрасль	Доля, %		
	Россия	Беларусь	Украина
Машиностроение	34	46	37,8
Газонефтехимия	33	24	26,6
Горнодобыча	11	17	11,6
Строительство	10	7	8,1
Текстильная промышленность	5	3	3,7
Водоподготовка	4	3	4,9
Пищевая	2	4	4,5
Ядерная энергетика	1	2	2,8

Если рассмотреть структуру использования бентонитовых глин в Республике Беларусь, то видны значительные отличия в процентном соотношении по сравнению с Россией и Украиной.

Так, если сравнивать, например, такие сферы, как машиностроение и газонефтехимия, то заметно, что в РБ в машиностроении бентонитовых глин используется в 1,3 раза больше, чем в среднем в России и Украине, в то же время газонефтехимия у нас потребляет бентонита в 1,2–1,4 раза меньше. Данное обстоятельство связано в первую очередь со специфической структурой промышленности РБ, а также с более низкими объемами потребления, что в свою очередь связано с отсутствием в Беларуси собственных месторождений, содержащих в своем составе монтмориллонит в количествах, делающих рентабельными при использовании в газонефтехимической, текстильной и горнодобывающей промышленности.

Далее нами были рассмотрены более детально направления использования бентонитовых глин в различных отраслях производства. По мнению различных авторов, которые используют в общем и целом схожие критерии оценки сфер применения бентонитовых глин, их число колеблется от 180 до 205. В табл. 2 приведены наиболее распространенные процессы и получаемые материалы на основе бентонитовых глин и его основной кристаллографической фазы – монтмориллонита.

Таблица 2. Наиболее распространенные процессы и получаемые материалы на основе бентонитовых глин и монтмориллонита

Отрасль	Процесс
Машиностроение	Получение песчано-глинистых форм
	Изготовление стержней
	Производство железорудных окатышей
Горнодобыча	Производство буровых глинопоршков
Строительство	Получение вспененных строительных материалов
	Производство водонепроницаемых бетонов
Косметология	Получение масок, скрабов, теней
Медицина	Фильтрация суспензий и физиологических растворов
	Лечебные ванны
Текстильная промышленность	Очистка сточных вод от красителей
Пищевая	Очистка масел
	Очистка виноматериала
Ядерная энергетика	Подушки гидроизоляции хранилищ жидких радиоактивных отходов
	Сорбционные материалы
	Термофиксация долгоживущих радиоизотопов
Газонефтехимия	Очистка нефтяных дисциллятов
	Создание катализаторов
	Компонентов катализаторов
	Носителей активных каталитических фаз
	Сорбционных материалов различного назначения для удаления загрязнений из водных объектов и отходящих газов

Бентонит в литейном производстве

На каждом конкретном предприятии литейное производство имеет свои особенности аппаратного оформления основных и вспомогательных процессов, используемых материалов, в частности способов производства песчано-глинистых форм по мокрому или сухому методу.

В формы, изготовленные по сырому методу, льют в основном небольшие и преимущественно тонкостенные детали для массового производства от килограммов до сотен килограммов и при производительности несколько сот форм за смену (автомобильное литье). При использовании высококачественных формовочных материалов в сырых формах можно отливать достаточно крупные детали: чугунные массой до 1500 кг и стальные – до 800 кг. Часто для этого применяют технологии формовки на органических или жидкостекольных связующих.

За последние два десятилетия в Европе огромное внимание было уделено технологии производства отливок в сырых песчано-глинистых формах, что привело к значительному совершенствованию формовочного оборудования, а также методов уплотнения формовочной смеси. В результате стало возможным и в песчано-глинистых формах производить отливки геометрически точные, сложной конфигурации. Совершенствование методов изготовления моделей открыло новые возможности их проектирования и производства. Все эти факторы обеспечили возможность производства в песчано-глинистых формах отливок многофункционального назначения, в конструкциях которых

присутствуют очень тонкие стенки. В результате всех этих изменений возросли и требования, предъявляемые к формовочной смеси.

На большинстве литейных предприятий в смесеприготовительных цехах отсутствует аппаратура автоматического контроля таких показателей, как влажность и насыпная масса. Горелая земля подается с высокой и не всегда одной и той же температурой (оборотная смесь должна быть предварительно охлаждена 10–25 °С, поскольку только за счет этого можно поднять прочность на 20–25 % при прочих равных условиях), а качество перемешивания оставляет желать лучшего. Без решения этих вопросов использование высококачественных бентонитовых связующих не даст должного результата.

Главное преимущество сырой формовки заключается в том, что при ее применении сокращаются производственный цикл, так как в этом случае не нужна сушка. Сразу же после выбивки формовочная смесь подвергается регенерации и поступает снова в систему смесеприготовления. Таким образом, технология литья в сырые песчано-глинистые формы более предпочтительна для массового производства.

Повышение качества отливок в сырых формах может быть достигнуто введением специальных добавок, регулирующих те или иные свойства смеси, которые могут быть классифицированы следующим образом: антипригарные; противоусадочные; улучшающие формуемость, уплотняемость, текучесть; стабилизирующие влажность формовочной смеси.

Наиболее распространенной антипригарной добавкой для чугунного литья является молотый каменный уголь. Добавки каменноугольного порошка в формовочную смесь позволяют получить отливки с чистой, без химического пригара, качественной поверхностью. Их действие основано на разложении каменного угля, образовании восстановительных углеводородных газов, при разложении которых образуется пиролитический (блестящий) углерод, не смачиваемый расплавленным металлом. Он покрывает тонким слоем поверхность зерен песка, изолируя форму от отливки. Молотый уголь вводится в формовочную смесь в количестве, зависящем от его способности выделять блестящий углерод, а также от толщины стенок отливок и их массы.

Для борьбы с усадками в смесь обычно вводят добавки древесной муки и модифицированного крахмала. В США наиболее распространенным способом борьбы с усадками является повышение содержания натриевого бентонита в смеси. Свести к минимуму риск образования усадками можно путем подбора оптимального режима активации кальциевого бентонита содой, а также подбором каменного угля с определенной температурой размягчения. Для улучшения формования смеси в ее состав вводят ПАВ. Это дает возможность сократить расход бентонита, время перемешивания смеси, брак форм и отливок, повышает качество поверхности отливок.

Для стабилизации влажности на автоматических формовочных линиях в смеси вводят в количестве до 0,5 % модифицированного крахмала, что также позволяет улучшить отпечаток модели, повысить прочность смеси при сжатии, прочность в зоне конденсации влаги, предохранить кромки от усыхания, улучшить выбивку отливок из форм.

Таким образом, для получения качественной формы нужно сбалансировать состав формовочной смеси путем ввода корректирующих добавок с учетом особенностей применяемого бентонита и песка. Это зачастую невозможно в условиях смесеприготовления в литейных цехах. Поэтому в Европе для сырых песчано-глинистых форм уже давно используют комплексные связующие на основе бентонита, в состав которых необходимые добавки вводятся не непосредственно в процессе приготовления смеси в формовочном цехе, а централизованно в процессе производства бентопорошка на специализированном предприятии. Их применение снижает удельный расход формовочных материалов, обеспечивает стабильные свойства смеси, необходимые для работы автоматических линий.

По данным маркетинговых исследований, проведенных фирмой «IKO Minerals GmbH», доля литья, получаемого с использованием мокрых форм, составляет в Японии 40 %, Германии – 40 %, Англии – 39 %, Франции – 39 %.

Отсюда следует, что сырое формование не может заменить полностью сухое формование. Например, литье сплавов, увеличивающихся в объеме, при кристаллизации требует жесткости формы, которую не может обеспечить мокрая форма.

В технологии песчано-глинистых форм особое значение имеют три взаимосвязанных показателя формовочных смесей: прочность во влажном состоянии, газопроницаемость и влажность. Нельзя увеличить прочность формы за счет увеличения глиносодержания, так как при этом резко снизятся газопроницаемость и влажность формы, что приведет к образованию газовых раковин. Поэтому стремятся

к использованию высококачественных бентонитовых глин, обеспечивающих требуемую прочность при минимальном количестве глины.

Для сырых песчано-глинистых форм экономически наиболее эффективным связующим и термопротекторным материалом является бентонит.

Расход бентонита на изготовление 1 т отливок из чугуна в настоящее время составляет 60–90 кг, а стальных – 90–120 кг.

В СССР общий объем использования бентонита в 1960 г. составлял всего около 1000 т и он использовался главным образом для противопригарных покрытий, но уже в 1982 г. его потребление в литейном производстве превысило 370 тыс. т.

При изготовлении отливок значительной высоты или сложной конфигурации, с выступающими частями, сырая форма не в состоянии противостоять давлению большой массы заливаемого металла. В этом случае применяют сухие песчано-глинистые формы. Необходимость сушки для повышения прочности формы приводит к снижению производительности литейного участка и удорожанию литья за счет этого.

Сухая формовка в сравнении с сырой обеспечивает гораздо более высокую прочность формы, но в то же время обладает рядом существенных недостатков (табл. 3).

Т а б л и ц а 3. Характеристики метода сухого изготовления песчано-глинистых форм

Достоинства	Недостатки
Более высокое содержание глины	Регенерация отработанной смеси требует больших затрат и дополнительного измельчающего оборудования в сравнении с мокрой формовкой
Глина вводится в смесь, как правило, в виде суспензии	Более длительный цикл производства из-за необходимости сушки
Используется более крупный песок	Сложность, а порой и невозможность механизации процесса
Противопригарные добавки не вводятся в смесь, а наносится противопригарная краска на подсушенную форму	Высокая трудоемкость уплотнения и изготовления формы
Обеспечивает гораздо более высокую прочность формы	Более низкая размерная точность из-за усадок формы при сушке

В странах СНГ для нужд литейного производства в настоящее время потребляется около 35 % всего используемого в них бентонита, тогда как в Европе этот показатель составляет более 50%. Основная часть бентонита у нас находит применение в нефтегазодобывающей промышленности и черной металлургии (изготовление железорудных окатышей), что отражает сырьевую специализацию производства постсоветских стран.

Практика применения бентонита в виде суспензии, а не порошка, обусловлена тем, что в 50–60-х годах прошлого века в СССР не было организовано централизованного производства бентопорошка в достаточных количествах. В настоящее время в литейных цехах и при работе на бентоните нередко используются отработанные полвека тому назад технологические схемы.

Данные последних лет свидетельствуют о том, что в общем объеме выпуска литья промышленно развитых стран 65–70 % стальных и чугунных отливок мелкой и средней массы производится в формах из песчано-глинистых смесей и эта тенденция сохранится в будущем.

Большинство месторождений бентонитов СНГ являются кальциевыми и нуждаются в улучшении свойств путем активации содой. Благодаря этому увеличиваются прочностные свойства смеси, термостойкость бентонита и способность смеси противостоять образованию усадок. Нередко соду вводят непосредственно в бегуны при приготовлении формовочной смеси на литейном производстве. Однако накапливаемое в смеси избыточное количество соды резко снижает термохимическую стойкость смеси и вызывает пригар на отливках. Во избежание этого добавки соды с целью активации кальциевого бентонита должны вводиться еще до производства глинопорошка в сырую бентонитовую глину при интенсивном перемешивании, что обеспечивает лучшее взаимодействие соды с бентонитом и минимальное ее содержание в свободном виде в бентопорошке.

Далее рассмотрим характеристики наиболее применимых бентонитовых глин разных месторождений (табл. 4) [4].

Таблица 4. Сравнительные характеристики бентонитовых глин различных месторождений

Месторождение	Содержание глинистых минералов, %		
	монтмориллонит	гидрослюда	каолинит
Бентониты			
Верхнее-Нурлатское (Россия)	60–70	5–15	5–10
Тарн-Варское (Россия)	60–70	5–15	5–10
Березовское (Россия)	60–70	5–15	5–10
Биклянское (Россия)	60–70	9–17	7–30
Месторождение о. Милос (Греция)	84–93	1–6	5–10
Даш-Салахлинское (Азербайджан)	80–90	5–10	6–12
Тихменевское (Россия)	75–90	1–8	5–10
«Поляна» Белгородской области (Россия)	75–85	1–6	5–8
Асканское (Грузия)	87–95	1–3	3–8
Бентонитоподобные глины			
Бехтеревское (Россия)	~50	~15	~11
Больше-Атынское (Россия)	<60	10–17	5–10
Юколинское (Россия)	<60	10–17	5–10
Апастовское (Россия)	<50	20–30	10–20
Тавлинское (Россия)	<50	20–30	10–20

Одними из высококачественных натриевых бентонитов являются месторождения о. Милос (Греция) и Даш-Салахлинское (Азербайджан).

Бентониты о. Милос используют для изготовления буровых растворов во всех видах бурения, а физико-механические свойства этого бентонита позволяют использовать его в формовочном деле и при производстве железорудных окатышей.

Высокое качество бентонита Даш-Салахлинского месторождения определяется содержанием щелочного монтмориллонита от 75 до 85%. Бентониты Даш-Салахлинского месторождения с успехом могут использоваться как связующий компонент формовочных смесей при проведении практически всех видов буровых и подземных строительных работ и при производстве железорудных окатышей.

В 2011–2012 гг. в связи с необходимостью получения органоглин из натриевого бентонита отечественного месторождения для производства нанокompозитов встала острая необходимость в поиске месторождений натриевого бентонита высокого качества. С этой целью исследователями ИГЕМ РАН под руководством В. В. Наседкина было детально изучено Тихменевское месторождение бентонита о. Сахалин.

По составу обменных катионов монтмориллонит относится к щелочному типу.

Показатель вязкости $\phi 600$ составляет от 35 до 60–80 сП, предел прочности при сжатии во влажном состоянии – не менее 1 кгс/см², а прочность на разрыв – более 30 г/см², что свидетельствует о высоком качестве бентонита для получения формовочных смесей.

Показатель вязкости $\phi 600$ в среднем составляет 12–25 сП, а местами достигает 40 сП, без дополнительной активации. После химической активации щелочных разновидностей бентонита показатель $\phi 600$ возрастает до 60 и более 100 сП. Проведенные исследования физико-механических свойств показали, что предел прочности при сжатии во влажном состоянии достигает 1,05 кгс/см², термоустойчивость – 80 ед. Такие показатели свидетельствуют о том, бентонит Тихменевского месторождения может являться сырьем высочайшего класса в формовочном производстве, а также применяться для производства высококачественных буровых глинопорошков; может быть высококачественным относительно крупнопористым адсорбционным сырьем, пригодным для очистки подсолнечного масла и продукции масложировой промышленности.

Применение бентонитовых глин для очистки отходящих газов от летучих органических соединений

Следует отметить, что, помимо решения задач, связанных с применением бентонитовых глин в производстве литейных форм, стержней, железорудных окатышей, существует сфера применения бентонитовых глин, непосредственно относящейся к машиностроению – очистки отходящих газов от летучих органических соединений.

Перспективным направлением в решении проблем очистки газовых выбросов, характеризующихся низкими концентрациями загрязняющих веществ органической природы и огромными объемами, является использование адсорбентов-катализаторов, которые на первой стадии процесса очистки поглощают примеси из очищаемого воздуха, а затем при повышении температуры слоя окисляют их до углекислого газа и воды. Традиционно используемые для очистки воздуха активные угли непригодны ввиду своей низкой термостойкости в окислительных средах. Наибольший интерес для этих целей представляют бентонитовые глины, которые являются активными катализаторами многих реакций, в частности с большим содержанием монтмориллонита, которые после модифицирования обладают цеолитоподобной структурой и способны выступать в качестве носителя каталитической фазы глубокого окисления углеводородов [5–7].

В качестве объектов исследований были выбраны смешанные адсорбенты-катализаторы, полученные на основе монтмориллонитовой глины Асканского месторождения слоисто-столбчатого строения, где для фиксации слоев использовали гетероядерные полигидрокомплексы хрома и меди со шпинельным соотношением компонентов и цеолит НЦВК с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 81,7.

Концентрация вводимого комплекса составляла 10 мг-экв (Cu-Cr) на грамм глины. Олигомерный комплекс Cu-Cr получали титрованием смеси хлоридов металлов раствором NaOH, взятых в соотношении $[\text{Cu-Cr}]:\text{OH}=2:1$ до $[\text{Cu-Cr}]:\text{OH}=1:2$; при этом значения pH комплекса находились в интервале 3,5–4,5. Соотношение $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{CuO}$ в полигидрокомплексе составляло 2:1 [8].

Смесь выдерживали в течение 2 ч, после чего модифицированный монтмориллонит, фиксированный гетероядерными гидрокомплексами Cr-Cu ($\text{Cr} \cdot \text{Cu-ФМ}$), отделяли от раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой. Полученную массу, тщательно перетирая, смешивали с цеолитом в пропорции 1:1.

После подсушивания сыпучую массу гранулировали при помощи таблетировочной машины, позволяющей получать цилиндрические гранулы размером $d=L=4$ мм, которые сушили на воздухе и подвергали термообработке при температуре 500 °С.

Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) образцов определяли по низкотемпературной сорбции азота на экспресс-анализаторе «Micromeritics 2200». Значения первого базального отклонения (d_{001}) модифицированных глин определяли на дифрактометре «Simens 5000».

Для оценки адсорбционно-каталитических свойств полученных образцов использовали модельную воздушную смесь, состав которой аналогичен составу газовых выбросов лакокрасочного производства. Как видно из табл. 5, газовая смесь, приготовленная из реактивов марок «ХЧ» и «ЧДА», представлена соединениями, относящимися к различным классам органических веществ: предельные углеводороды, ароматические углеводороды, спирты.

Таблица 5. Состав модельной газовой смеси

Адсорбат	Исходная смесь, мг/м ³
Этилацетат	20,8
Ацетон	33
Толуол	101
Бутилацетат	36,4
Этанол	20,3
Бутанол	20,1
Сумма	231,6

Концентрации органических веществ определяли на газовом хроматографе «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке ($d=0,5$ мм, $l=60$ м), заполненной карбоваксом-20. В качестве газа-носителя использовали азот марки «ОСЧ». Содержание СО в отходящих газах определяли на газовом хроматографе НР-5710А с катарометром на колонке из фторопласта 4Д ($d=3,5$ мм, $l=2,5$ м), заполненной активированным углем АГ-3. В качестве газа-носителя использовали аргон. Интерпретацию полученных хроматограмм проводили с использованием программы «Мультихром 1.39».

Адсорбционно-каталитические свойства полученных образцов определяли в динамическом режиме на макетной установке, принципиальная схема которой показана на рис. 1. Атмосферный воздух, нагнетаемый вентилятором 1, поступает в устройство, регулирующее объемный расход газа, которое снабжено ресиверной емкостью для обеспечения равномерности газового потока 2, объемный расход которого

задается регулятором 3. Наличие трехходовых кранов 4 позволят проводить отбор проб газа для анализа. Попадая в емкость 5, содержащую модельную органическую смесь, воздух насыщается ее парами, содержание которых составляло до 230 мг/м^3 . Поглощение органических компонентов воздушной смеси происходит в реакторе 6 ($d=35 \text{ мм}$, $l=650 \text{ мм}$), заполненном цилиндрическими гранулами исследуемого адсорбента-катализатора. В эксперименте объем адсорбента-катализатора составлял 100 мл. В качестве реактора сравнения 7 использовали реактор, аналогичный реактору 6, снабженный встроенной термопарой 8 и управляющим потенциометром 9. Такая компоновка макетной установки позволяет установить температуру начала каталитического процесса окисления органики путем сравнения температуры реактора сравнения 7, в котором отсутствуют органические вещества, и реактора 6.

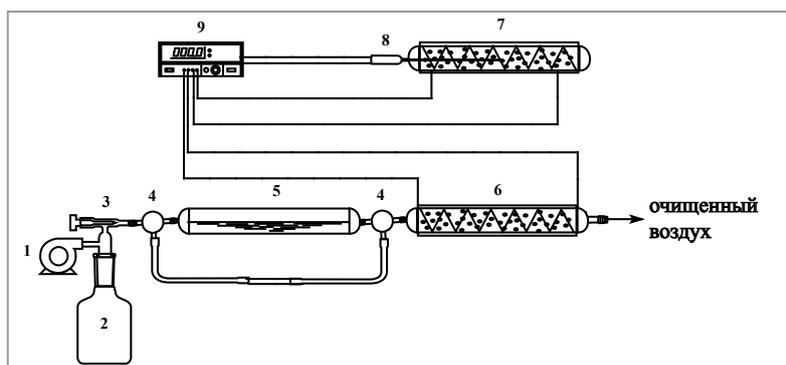


Рис. 1. Принципиальная схема макетной установки для изучения адсорбционно- каталитических свойств адсорбента:

1 – вентилятор; 2 – ресиверная емкость; 3 – регулятор расхода газа; 4 – трехходовые краны; 5 – емкость с модельной смесью; 6 – термокаталитический реактор; 7 – термокаталитический реактор сравнения; 8 – термопара; 9 – управляющий потенциометр

На рис. 2 представлена зависимость первого базального отражения (d_{001}) образцов фиксированного монтмориллонита от степени основности гидроксокомплексов хрома, которые были использованы при модифицировании. Как видно из приведенных данных, как для образцов Cr-ФМ, так и для Cr·Cu-ФМ с увеличением степени основности от 0 до 2,0 значение d_{001} растет от 1,61 до 1,85 нм для первых и от 1,76 до 1,98 нм для вторых соответственно, что обусловлено увеличением размеров гидроксокомплексов Cr и Cr-Cu. Последнее может быть связано как с увеличением степени гидролиза металлов, так и повышением доли полиядерных гидроксокомплексов хрома по мере роста степени основности, имеющих по сравнению с моноядерными большие размеры [8].

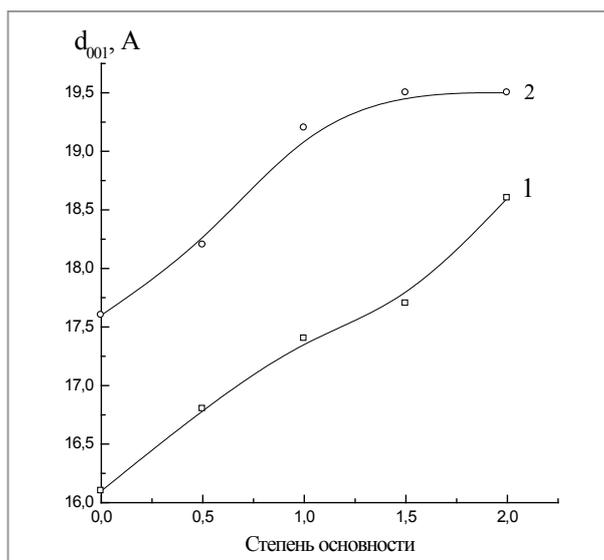


Рис. 2. Зависимость первого базального отражения d_{001} (нм) образцов монтмориллонита, фиксированного гидроксокомплексами Cr (1) и гетероядерными гидроксокомплексами Cr-Cu (2), от степени основности

Необходимо отметить, что на рентгенограммах модифицированных образцов как Cr-ФМ, так и Cr·Cu-ФМ пики d_{001} намного шире аналогичных пиков исходных образцов, что отражает неравномерное раздвижение алюмосиликатных слоев монтмориллонита гидроксокомплексами Cr и Cr·Cu.

Таблица 6. Значение pH растворов гидроксокомплексов Cr и Cr-Cu в зависимости от соотношения $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+}$ (степени основности)

Образец, pH	Степень основности				
	0	0,5	1,0	1,5	2,0
Cr	2,25	3,62	3,85	3,95	4,05
Cr-Cu	2,02	3,25	3,45	3,65	3,50

С другой стороны, данные о содержании ионов хрома в составе Cr-ФМ и Cr·Cu-ФМ, представленные в табл. 6, свидетельствуют об увеличении количества хрома от 0,78 до 2,05 ммоль/г для первого и от 0,89 до 2,06 ммоль/г для второго образцов соответственно по мере роста степени основности от 0 до 2. Следовательно, с увеличением степени основности возрастает не только размер, но и количество гидроксокомплексов Cr и Cr-Cu в составе модифицированного монтмориллонита.

В то же время, согласно данным табл. 5, содержание гидроксоионов хрома в образцах Cr-ФМ и Cr·Cu-ФМ при одинаковых значениях степени основности приблизительно равно, поэтому более высокие значения d_{001} образцов Cr·Cu-ФМ по сравнению с образцами Cr-ФМ не являются следствием большего количества гидроксокомплексов хрома, а, скорее всего, отражают различия в количестве атомов кислорода, OH-групп и молекул H_2O , входящих в состав интеркалированного полигидроксокомплекса Cr-Cu. В пользу высказанного предположения свидетельствуют результаты термогравиметрического анализа (рис. 3), согласно которым образец Cr·Cu-ФМ по сравнению с образцом Cr-ФМ имеет более высокие значения потери массы при нагревании его до 900°C . Из рисунка видно, что зависимость относительной потери массы образцов от степени основности находится в хорошей корреляции с зависимостью значений d_{001} от этого параметра.

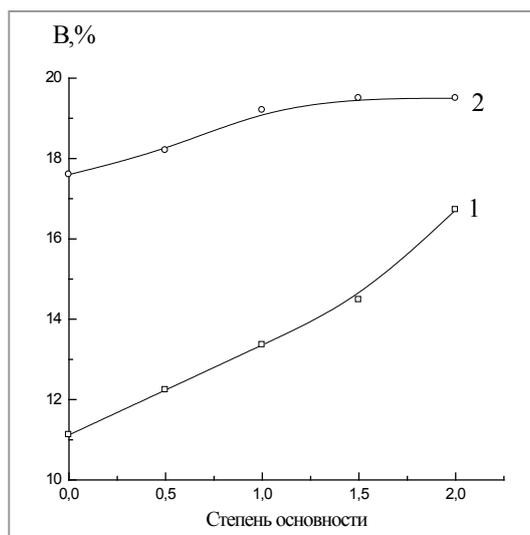


Рис. 3. Зависимость потери массы B (%) образцов Cr-ФМ (1) и Cr·Cu-ФМ (2) от степени основности растворов хрома, используемых для их модифицирования, при прокаливании на воздухе до температуры 900°C

Удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) полученных образцов при увеличении степени основности от 0 до 2,0 гидроксокомплексов хрома, прогретых при 120°C , возрастает от 135 до $320 \text{ м}^2/\text{г}$ и для Cr-Cu – от 105 до $400 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно (рис. 4).

Как и следовало ожидать, поверхность после прокаливании при температурах 500 и 800°C уменьшается, при этом характер зависимости $S_{\text{уд}}$ от степени основности сохраняется. Так, после прокаливании при 500°C при увеличении степени основности от 0 до 2 удельная поверхность изменяется от 50 до $80 \text{ м}^2/\text{г}$ для Cr-ФМ и от 70 до $110 \text{ м}^2/\text{г}$ для Cr·Cu-ФМ, при 800°C – от 15–35 и 35–50 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно.

Наблюдаемое уменьшение удельной поверхности модифицированных адсорбентов при термической обработке является следствием сближения слоев алюмосиликатов вследствие дегидратации фиксирующих агентов. Тот факт, что это уменьшение носит более резкий характер, чем это установлено в более ранних работах по изучению слоисто-столбчатых материалов [5], связан, по-видимому, с неравномерностью раздвижения слоев алюмосиликатов, о чем упоминалось выше. Неравномерность привела к образованию смешанных слоистых структур, которые, по-видимому, обладают различной устойчивостью к термообработке.

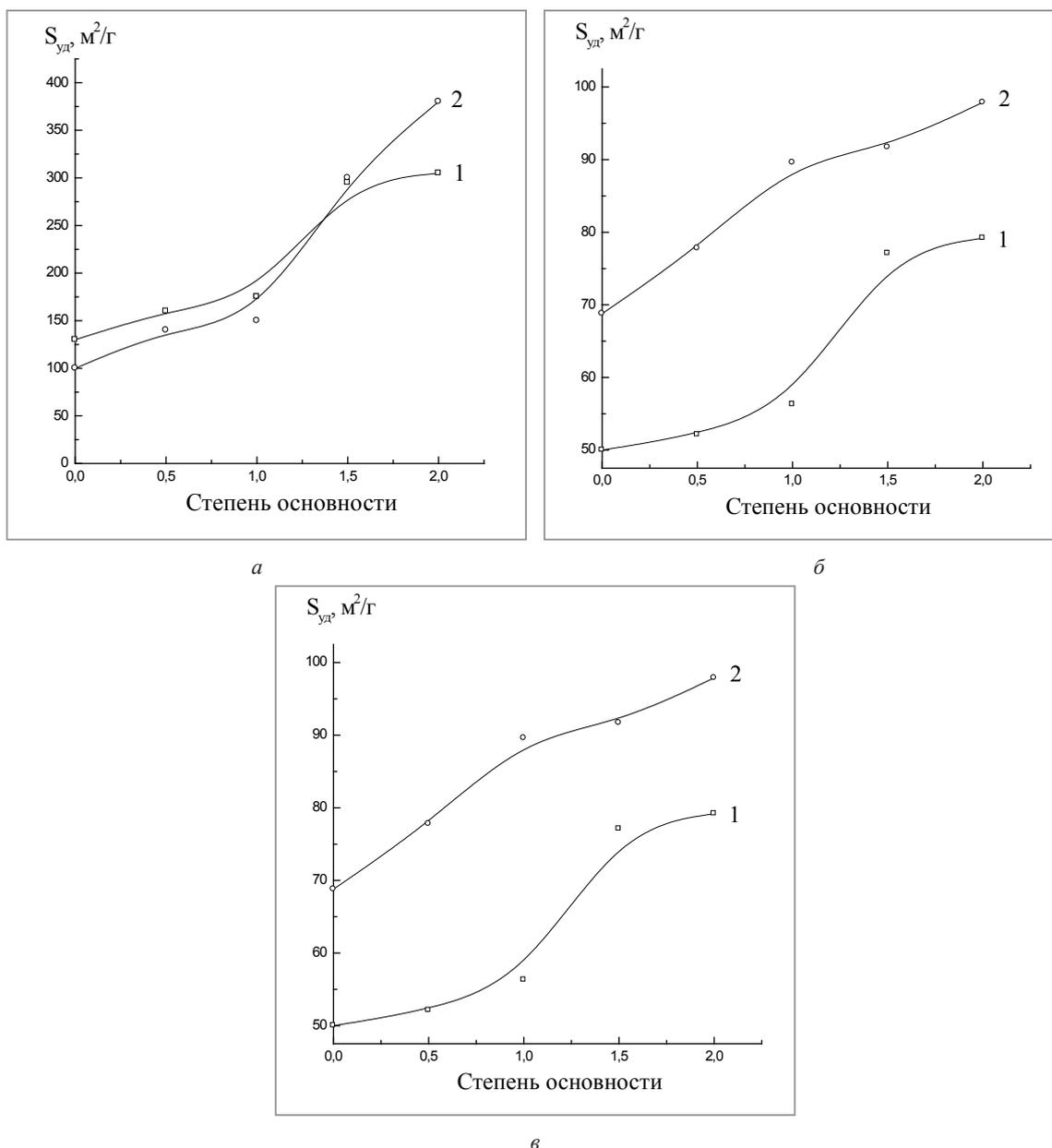


Рис. 4. Изменение удельной поверхности по азоту $S_{уд}$ (м²/г) образцов Cr-ФМ (1) и Cr·Cu-ФМ (2) в зависимости от степени основности при температуре прокаливания 120 °C (а), 500 °C (б), 800 °C (в)

Поскольку указанные материалы предполагается использовать в составе адсорбентов-катализаторов, представлялось интересным рассмотреть их сорбционные свойства по отношению к ряду органических веществ. В табл. 7 приведены данные по сорбции ацетона, этанола, бензола, толуола и воды образцами Cr-ФМ и Cr·Cu-ФМ со степенью основности 2, имеющими наибольшие значения удельной поверхности и для сравнения – значения сорбционной способности высококремнеземного цеолита НЦВК.

Таблица 7. Сорбция органических веществ образцами монтмориллонита Cr-ФМ и Cr·Cu-ФМ в зависимости от температуры термообработки

Образец	Температура термообработки, °C	Сорбция органических веществ, ммоль/г					
		этилацетат	ацетон	этанол	бутанол	бутилацетат	толуол
Cr-ФМ	120	7,67	2,40	2,33	1,00	0,81	0,52
	500	4,80	1,93	1,66	1,30	1,01	1,06
Cr·Cu-ФМ	120	7,50	2,64	2,26	1,05	0,84	0,62
	500	4,62	2,10	1,67	1,20	0,9	1,09
Цеолит НЦВК	200	7,80	2,62	2,30	1,16	0,88	0,70

Как видно из таблицы, сорбционная способность образцов Cr-ФМ и Cr·Cu-ФМ по отношению к изученным сорбатам имеет близкие значения. Прокаливание при 500 °С приводит к значительному снижению сорбционной способности образцов по отношению к воде – с 7,67 до 4,8 ммоль/г для Cr-ФМ и с 7,50 до 4,62 ммоль/г для Cr·Cu-ФМ, что является следствием уменьшения объема микропор. В несколько меньшей степени термообработка уменьшает сорбцию ацетона (с 2,40 до 1,93 ммоль/г для Cr-ФМ и с 2,64 до 2,10 ммоль/г для Cr·Cu-ФМ) и этанола (с 2,33 до 1,66 ммоль/г для Cr-ФМ и с 2,26 до 1,67 ммоль/г для Cr·Cu-ФМ). Обращает на себя внимание повышение сорбционной способности прокаленных образцов по отношению к бутанолу (от 1,00 до 1,30 ммоль/г для Cr-ФМ и от 1,05 до 1,20 ммоль/г для Cr·Cu-ФМ), бутилацетату (от 0,81 до 1,01 ммоль/г для Cr-ФМ и от 0,84 до 0,90 ммоль/г для Cr·Cu-ФМ) и толуолу (от 0,52 до 1,06 ммоль/г для Cr-ФМ и от 0,62 до 1,09 ммоль/г для Cr·Cu-ФМ). Последнее, по-видимому, связано с увеличением при прокаливании средней ширины пор синтезированных столбчатых глин, что отмечалось ранее при фиксировании монтмориллонита гидроксокаатионами алюминия и, очевидно, является общей тенденцией для столбчатых глин [8]. Необходимо отметить, что значения сорбционной способности синтезированных образцов, прогретых при 200 °С, и цеолита HЦВК имеют близкие значения.

Степень конверсии определяли по формуле $S_{\text{conv}} = [(C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}) / C_{\text{вх}}] \cdot 100\%$, где $C_{\text{вх}}$ и $C_{\text{вых}}$ – соответственно входящая и выходящая концентрация органических веществ.

В табл. 8 приведены значения степени конверсии для изученных адсорбатов.

Т а б л и ц а 8. Значения степени конверсии

Адсорбат	Степень конверсии, %	Средняя степень конверсии, %
Этилацетат	95,8	96,2
Ацетон	97,7	
Толуол	96,4	
Бутилацетат	94,9	
Этанол	97,3	
Бутанол	95,1	

Из таблицы видно, что степень конверсии для изученных адсорбатов составляет 94,9–97,7 (средняя 96,2%). Проведенные исследования показали, что материалы, полученные на основе монтмориллонита и гетероядерных гидроксокомплексов Cr·- Cu, обладают большей термостабильностью и лучшими сорбционными характеристиками по сравнению с монтмориллонитом, фиксированным моноядерными гидроксокомплексами Cr. Смешанные адсорбенты-катализаторы, полученные на основе монтмориллонитов со слоисто-столбчатой структурой, сшитые гетероядерными гидроксокомплексами Cr·- Cu, и цеолита HЦВМ представляют большой интерес для использования их в качестве рабочего тела при создании систем глубокой каталитической очистки отходящих газов от низкоконцентрированных паров органических веществ.

Данный материал изучен в процессах глубокого окисления паров низкоконцентрированных органических веществ, таких, как ацетон, толуол, этилацетат, этанол, бутанол и бутилацетат.

Установлено, что степень конверсии на смешанных адсорбентах-катализаторах для изученных адсорбатов составляет 94,9–97,7 (средняя 96,2%).

Таким образом, можно констатировать, что эти материалы представляют большой интерес для использования их в качестве рабочего тела при создании систем глубокой каталитической очистки отходящих газов от низкоконцентрированных паров органических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Грим, Р.Е.** Минералогия глин. М.: Изд-во иностранной литературы. 1956, 457 с.
2. **Комаров, В.С.** Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии / В.С. Комаров. Минск: Наука и техника, 1970. 317 с.
3. **Розенгарт, М.И.** Слоистые силикаты как катализаторы/ М.И. Розенгарт, Г.М. Вьюнова, Г.В. Исагулянец // Успехи химии. 1988. № 57. Вып. 2. С. 204–227.
4. **Белоусов, П.Е.** Сравнительная характеристика месторождений высококачественных бентонитов России и некоторых зарубежных стран/ П.Е. Белоусов // Вест. РУДН. Сер. Инженерные исследования. 2013. № 2. С. 55–61.
5. **Панасюгин, А.С.** Адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, интеркалированного гидроксокомплексами железа и редкоземельных металлов / А.С. Панасюгин, Г.В. Бондарева, Н.В. Китикова, О.В. Струкова // Коллоидный журнал. 2003. № 3. С. 520–523.

6. Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985. 186 с.
7. Дубинин, Ю.В. Исследование катализаторов глубокого окисления СО и органических веществ для кипящего слоя/ Ю.В. Дубинин, Н.А. Языков, А.Д. Симонов и др. // Катализ в промышленности. 2013. № 4. С. 68–76.
8. Ратько, А.И. Окислительная активность адсорбентов-катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов/ А.И. Ратько, А.С. Панасюгин, Г.В. Бондарева// ЖПХ. 2002. Т. 75. № 11. С. 1860–1863.

REFERENCES

1. Grim R.E. *Mineralogiya glin* [Mineralogy of clays]. Moscow Izdatel'stvo inostrannoj literatury Publ., 1956. 457 p.
2. Komarov V.S. *Adsorbcionno-strukturnye, fiziko-himicheskie i kataliticheskie svojstva glin Belorussii* [Adsorption-structural, physico-chemical and catalytic properties of clays of Belarus]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1970, 317 p.
3. Rozengar, G.M. V'yunova G.V., Isagulyanc M.I. Sloistye silikaty kak katalizatory [Layered silicates as catalysts]. *Uspekhi himii = Advances in chemistry*, 1988, no. 57, vyp. 2, pp. 204–227.
4. Belousov, P.E. Sravnitel'naya harakteristika mestorozhdenij vysokokachestvennyh bentonitov rossii i nekotoryh zarubezhnyh stran [Comparative characteristics of high-quality bentonite deposits in Russia and some foreign countries]. *Vestnik RUDN, seriya Inzhenernye issledovaniya = RUDN Bulletin, Engineering research series*, 2013, no. 2, pp. 55–61.
5. Panasyugin A.S., Bondareva G.V., Kitikova N.V., Strukova O.V. Adsorbcionno-strukturnye svojstva montmorillonita, interkalirovannogo gidrokso-kompleksami zheleza i redkozemel'nyh metallov [Adsorption-Structural properties of montmorillonite intercalated with iron and rare-earth metal hydroxocomplexes]. *Kolloidnyj zhurnal = Colloid journal*, 2003, no 3, pp. 520–523.
6. Alhazov, T.G., margolis L.Ya. *Glubokoe kataliticheskoe okislenie organicheskikh veshchestv* [Deep catalytic oxidation of organic substances]. Moscow, Himiya Publ., 1985. 186 p.
7. Dubinin Yu.V., Yazykov N.A., Simonov A.D. i dr. Issledovanie katalizatorov glubokogo okisleniya CO i organicheskikh veshchestv dlya kipiyashchego sloya [Research of catalysts for deep oxidation of CO and organic substances for the boiling layer]. *Kataliz v promyshlennosti = Catalysis in industry*, 2013. no. 4, pp. 68–76.
8. Rat'ko A.I., Panasyugin A.S., Bondareva G.V. Okislitel'naya aktivnost' adsorbentov-katalizatorov na osnove vysokokremnezemnyh ceolitov [Oxidative activity of adsorbents-catalysts based on high-silica zeolites]. *Zhurnal prikladnoy khimii = Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, vol. 75, no. 11, pp. 1860–1863.