

МОДИФІКУВАННЯ СІРИХ ЯЗІВСЬКИХ ГЛИН КИСЛИМИ РОЗЧИНАМИ ЗАЛІЗА (III) З МЕТОЮ ОДЕРЖАННЯ ЗАЛІЗОВМІСНИХ ГЛИНИСТИХ СОРБЕНТІВ

© Krip I.M., Stenova K.V., 2005

Розглядається хімізм руйнування карбонатної складової глинистого мінералу кислими розчинами залізовмісних відходів гальванічних виробництв.

The chemism of destruction of carbonate component of clay mineral by acid solutions of ferric-containing waste products of galvanic production was taken up.

Постановка проблеми. Особливістю сірих глин, що є відвалами видобутку сірки на Язівському родовищі (Яворівський район, Львівська область), є наявність підвищеного вмісту карбонатів кальцію (магнію) і високого вмісту монтморилоніту. Використання їх як сировини для виробництва будівельних матеріалів унеможливується в основному через негативний вплив надлишкового вмісту карбонатів. Разом з тим, наявність карбонатних включень дає можливість проводити процеси модифікування природної глинистої сировини за рахунок часткового або повного їх руйнування кислими розчинами солей металів з одночасним введенням у склад глини нерозчинних гідролізованих металоформ (гідрокислот та гідроксидів). Процеси модифікування природної глинистої сировини катіонами металів дозволяють суттєво впливати на її сорбційні властивості та синтезувати ефективні сорбційні матеріали.

З іншого боку, наявна на території Західної України потужна приладобудівна промисловість з широким використанням у виробничих процесах гальванічних технологій ставить завдання утилізації екологічно шкідливих стоків важких металів, зокрема, найбільш поширених залізо- та мідєвмісних.

Аналіз останніх досліджень. Одним з найпоширеніших методів покращання сорбційних властивостей глинистих мінералів є активація кислотою глинистої сировини [1]. Кислотна активація поряд з іншими методами обробки широко застосовується у промисловості для підвищення сорбційних, відбілюючих і каталітичних властивостей глин, для збільшення їхньої специфічності і вибіркової сорбції, зміни структури, природи іонообмінного комплексу і т. ін. Втрати глинистої речовини при активації соляною кислотою в середньому коливаються від 28 до 33 %. При цьому основну масу втрат становлять окиси заліза, алюмінію, лугів і лужних земель, видалення яких, як показали спеціально поставлені дослідження, відбувається інтенсивно в перші чотири години при активації соляною кислотою. При активації соляною кислотою із глини майже повністю видаляється окис кальцію, магнію, сума лужних окислів і значно знижується вміст окислів заліза і алюмінію. Одночасно зі зміною хімічного складу і внаслідок цієї зміни в активованій глині походить зміна її фізичної структури, що супроводжується утворенням додаткової пористості, збільшенням питомої поверхні та сорбційного об'єму, що поряд з кислими властивостями поверхні глини створює сприятливі умови для адсорбуючої дії та каталітичних реакцій, що відбуваються на межі розділу фаз.

Отже, кислотна обробка глини є найефективнішим методом глибокого впливу на структуру і хімічний склад глинистих мінералів [1]. Також відомо, що сорбційні властивості глинистої сировини можуть бути суттєво покращані модифікуванням поверхні мінералу солями металів: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} тощо [2, 3].

Мета роботи. Одержання зразків залізовмісних сорбентів на основі модифікованих сірих язівських глини та випробовування їх адсорбційних властивостей при поглинанні сірководню.

Експериментальна частина. Карбонатомісну бентонітову глину Язівського родовища сірки можна використовувати для одержання поглинаючої маси. З метою досконалого вивчення хімізму процесів модифікування було досліджено хімічний склад сірих язівських глин [3, 4]. Дані про хімічний склад цих глин наведено у таблиці.

Хімічний склад карбонатомісних сірих бентонітових глин Язівського родовища сірки

Складові	Вміст, мас. %	Складові	Вміст, мас. %
SiO ₂ (у тому числі вільний)	4,91–53,9	K ₂ O	2,38–2,76
Fe ₂ O ₃	2,24–5,58	Сульфатна сірка (SO ₃)	0,17–0,35
CaO	6,0–8,0	Сульфідна сірка (S)	0,49–2,09
Na ₂ O	0,73–1,0	Волога гігроскопічна	1,95–3,77
Al ₂ O ₃	13,5–15,4		
FeO	1,62–2,66		
TiO ₂	0,50–0,60	Втрати після прожарювання	10,31–12,66
MgO	2,4–3,0		

Особливістю досліджуваних глин є наявність порівняно високого вмісту монтморилоніту (45–50 %), а також карбонатів кальцію та магнію. Наявність карбонатомісної складової дозволяє проводити хімічне модифікування поверхні глинистих частинок кислими розчинами солей металів, здатних до гідролізу.

При визначенні складу відходів різних підприємств було встановлено, що відходи хлорування феросиліційового сплаву (концерн Оріана, м. Калуш) відрізняються підвищеним вмістом соляної кислоти, що в свою чергу є негативним фактором при використанні їх в процесах модифікування, оскільки це сприяє зміщенню хімічної рівноваги при гідролізі у зворотний бік і таким чином заважає утворенню гідроксидів. Тому як модифікатор використовували залізовмісні відходи виробництва тінювих масок радіоапаратури (м. Стрий, Львівська обл.). Вміст хлориду заліза (III) в них становить 24,53 %.

Процес взаємодії карбонатомісної глини з розчином хлориду заліза (III) відбувається з достатньою інтенсивністю вже за кімнатної температури. При цьому відбувається руйнування карбонатної складової з виділенням CO₂ та осадженням на глинистій матриці еквівалентної кількості гідролізованих нерозчинних форм хлориду заліза (III).

Процес модифікування проводили до повного знищення карбонатів кальцію (магнію) з метою одержання зразків з максимальним вмістом гідроксиду заліза.

Процес виробництва залізовмісних сорбентів на глинистій матриці містить такі операції: підготовку глини до модифікування, модифікування її розчином залізовмісних відходів, промивання модифікованої глини, центрифугування та пластичну обробку сорбційної маси, гранулювання і сушіння.

Можливість введення в структуру глинистого мінералу гідроксидів заліза замість карбонатної складової дає перспективу для створення сорбентів-каталізаторів знешкодження викидів сірководню. Механізм знешкодження сірководню полягає у перебігу на поверхні модифікованої глини процесу каталітичного окислення до елементної сірки без виділення токсичних речовин. Сорбент-каталізатор здатний до саморегенерації в присутності вологи та кисню повітря. А відпрацьований сірковмісний сорбент повинен проявляти активність в процесах поглинання випарів ртуті. Він може бути використаний і для покращання екологічного стану в районах виробництва та видобутку ртуті (Микитівське родовище, Донбас).

Одержані під час досліджень результати свідчать про те, що модифіковані гідроксидом та оксидом заліза язівські глини мають незначну сорбційну здатність щодо ртуті, причому прожарені зразки менш активні [4]. Наявність сірки у зразках сорбентів, одержаних після пропускання сірководню призводить до збільшення їх сорбційної здатності, причому сорбційна здатність із збільшенням вмісту сірки зростає. А також величина сорбційної здатності залежить від способу

одержання сірковмісного сорбенту (використання прожарених і непрожарених залізовмісних глин для сорбції сірководню) та вмісту сірки.

Аналіз одержаних результатів. Осаджений на поверхні глини гідроксид заліза (III) у зв'язку з його високою дисперсністю знаходиться у рентгеноаморфному стані. Висока дисперсність модифікатора ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ або Fe_2O_3) та наявність глинистої складової повинні забезпечувати високу ефективність модифікованих залізовмісних глин у процесах поглинання сірководню. Встановлено, що при однократному пропусканні сорбційна ємність по сірководню становить близько $35,9 \text{ см}^3/\text{г}$ модифікованої глини. А при максимальному насиченні адсорбенту вміст сірки у зразках досягає 34 мас. %.

Отже, наявність карбонатних включень дає можливість проводити процеси модифікування природної глинистої сировини за рахунок часткового або повного їх руйнування кислотними розчинами солей металів з одночасним введенням в склад глини нерозчинних гідролізованих металоформ (гідроскислот та гідроксидів). Процеси модифікування природної глинистої сировини катіонами металів дозволяють суттєво впливати на її сорбційні властивості та синтезувати ефективні сорбційні матеріали.

Крім зазначених вище переваг, модифікування карбонатомісних бентонітових глин розчином хлориду заліза (III) дозволяє одержати високоефективний сорбент для освітлення технічних рослинних олій і нафтових масел та їх очищення від важких металів.

Процеси одержання сорбенту, очищення та освітлення технічних масел з використанням залізовмісного глинистого сорбенту здійснюються традиційними методами з використанням стандартного обладнання.

За даними лабораторних досліджень технологія модифікування глинистої сировини є екологічно чистою. Відпрацьований сорбент після очищення олії може бути утилізований шляхом омилення з подальшим використанням в складі малоабразивних миючих паст та глинистих бурових розчинів.

Технологія одержання сорбентів містить обробку суспензії глини кислотним розчином хлориду заліза (III), відділення та промивання твердої фази, висушування, розмелювання та просіювання сорбенту.

Висновки. В ході дослідження процесу модифікування карбонатомісних бентонітових глин Язівського родовища сірки кислотними розчинами хлориду заліза (III), що є відходами виробництва тінювих масок радіоапаратури (завод ТИМАРА, м. Стрий, Львівська обл.), були одержані лабораторні зразки залізовмісних глинистих сорбентів. Встановлено, що існує принципова можливість їх використання для знешкодження сірководню в газових вентиляційних викидах.

1. Комаров В.С. *Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии.* – Минск: Наука и техника, 1970. – 317 с. 2. Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И. *Адсорбция на глинистых минералах.* – К.: Наукова думка, 1975. – 351 с. 3. Крип І.М., Шимчук Т.В., Токарчук М.В. *Сорбційні матеріали для сорбції радіонуклідів у процесах переробки паливовмісних матеріалів об'єкта "Укриття" // Проблеми Чорнобиля.* – 2002. – Вип. 11. – С. 51–72. 4. Krip I.M., Shymchuk T.V., Petrenkova T.M. *Chemical modifying of carbonate-containing bentonite clays // International ecological congress.* – Voronezh, Russia. *Proceeding and abstracts. Section: Science and the Environment.* – 22–28 Sept., 1996. – P. 42–43.