

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**Физико-химические свойства гранулированных сорбентов на
основе природного бентонита, модифицированного
полигидроксокатионами металлов**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 413 группы
направления 04.03.01 Химия
Института химии
Никитиной Натальи Владимировны

Научный руководитель
зав. кафедрой физической химии,
профессор, д.х.н.

подпись, дата

И.А. Казаринов

Зав. кафедрой
профессор, д.х.н.

подпись, дата

И.А. Казаринов

Саратов 2016 год

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Многие загрязнители окружающей среды существуют в воде в виде анионов солей. Некоторые ионы поступают в ходе естественных биохимических процессов, тогда как присутствие токсичных анионов обусловлено в основном антропогенным фактором. Существует большое количество методов очистки воды, однако простым и эффективным является сорбционный.

В качестве сорбентов могут быть использованы различные материалы. Большой интерес представляют сорбенты на основе природных глинистых минералов. Такие сорбенты имеют высокую удельную поверхность, являются относительно дешёвыми и экологически безопасными.

Одним из преимуществ глинистых минералов является то, что их структура позволяет провести целенаправленное модифицирование с целью регулирования поверхностных свойств и сорбционных характеристик. С практической точки зрения среди глинистых минералов особое место занимает бентонит.

Природный бентонит обладает способностью поглощать различные катионы и анионы. Но данный показатель не является довольно высоким. Поэтому разработки по активации и модифицированию глинистых минералов актуальны на данный момент.

Целью работы является изучение физико-химических свойств гранулированных сорбентов на основе природного бентонита, модифицированного полигидроксокатионами железа и алюминия, методом «соосаждения».

Задачи исследования:

- получение эффективных гранулированных сорбентов;
- изучение физико-химических свойств природного бентонита и модифицированных на его основе сорбентов;
- характеристика их химического состава;
- изучение структурных характеристик и сорбционной способности.

Объекты исследования:

Природный бентонит Саригюхского месторождения (Республика Армения); исходный бентонит, отожжённый при 550°C, в инертной атмосфере аргона; исходный бентонит, гранулированный методом экструзии глиняного «теста» и отожжённый; исходный бентонит, модифицированный полигидроксокатионами железа (III) и алюминия по методу «соосаждения»; исходный бентонит, модифицированный полигидроксокатионами железа (III) и алюминия по методу «соосаждения», отожжённый при 550°C, в инертной атмосфере аргона; исходный бентонит, модифицированный полигидроксокатионами железа (III) и алюминия по методу «соосаждения», гранулированный методом экструзии глиняного «теста» и отожжённый; гранулированные сорбенты на основе природного бентонита, полученные методом вихревой накатки и отожжённые при температурах: 550; 600°C.

Структура ВКР. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, полученных результатов и их обсуждения, выводов, техники безопасности, списка использованных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности темы, цели и задач исследования.

Первая глава содержит литературный обзор, где приведены основные сведения о бентонитовых глинах и рассмотрена их структура. Приведены некоторые физико-химические свойства глинистых минералов. Описаны методы активации и модифицирования природных глин. Рассмотрены понятие сорбционного процесса и причины сорбционной активности бентонитов. Была проанализирована природа обменной способности глинистых минералов. Представлены модели механизма сорбции на сорбентах, модифицированных полигидроксо соединениями.

Во **второй главе** представлены объекты исследования. Модифицирование бентонита проводилось методом интеркалирования

(пилларирования). Описываются методики получения гранулированных образцов, анализа и физико-химических измерений, так же приводится определение химической и механической стойкости гранул сорбентов.

В третьей главе представлены основные экспериментальные результаты.

Модифицирование бентонита приводит к существенному увеличению площади удельной поверхности сорбентов. Наибольшее увеличение площади удельной поверхности наблюдается для железомодифицированных образцов, площадь удельной поверхности достигает 172 м²/г [1].

В сравнении с исходным бентонитом модифицирование бентонита приводит к уменьшению числа макропор и увеличению числа микро- и мезопор. Большая часть пор всех модифицированных образцов приходится на поры размером 1.5-8.0 нм (в соответствии с таблицей 1). Аналогичная зависимость сохраняется и для модифицированных образцов, но отожжённых при 550°С [2-3].

Таблица 1 – Основные характеристики пористой структуры модифицированных сорбентов на основе бентонита

Образец	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Объем пор $V_{пор}$, см ³ /г	Распределение пор по радиусам, %			
			1.5 – 2.0 нм	2.0 – 4.0 нм	4.0-8.0 нм	более 8.0 нм
Образец 1	51	0.061	9	21	21	49
Образец 1-О	37	0.092	6	16	23	55
Образец Al_МБ	86	0.125	22	46	19	13
Образец Fe_МБ	172	0.122	23	47	18	12
Образец Al_МБО	67	0.112	21	43	20	16
Образец Fe_МБО	104	0.114	21	42	21	16

Для всех образцов сорбентов размер частиц составляет большее значение для частиц с диаметром от 50 до 200 мкм (в соответствии с рисунком 1). Следует отметить, что размер частиц больше размера пор для всех образцов. Поэтому все сорбенты обладают высокой «внутренней пористостью».

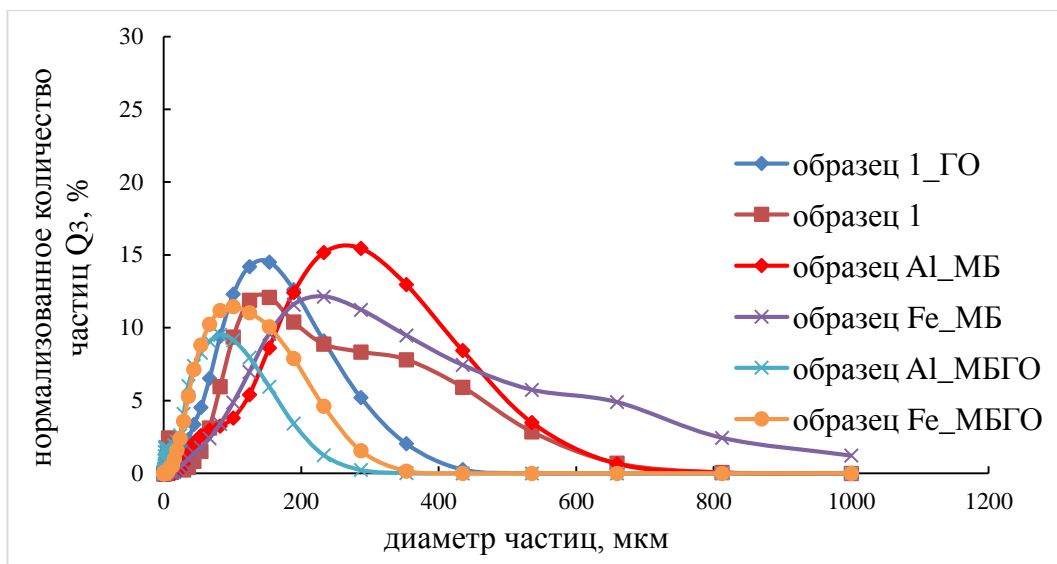


Рисунок 1 - Дифрактограмма распределение частиц по размерам для исследуемых образцов сорбентов.

В качестве тестирующих ионов при изучении сорбции модифицированными сорбентами на основе бентонита были выбраны арсенат-анионы, катионы никеля и меди. Данные по кинетике сорбции этих ионов на исследуемых сорбентах приведены на примере катионов никеля (рисунок 2).

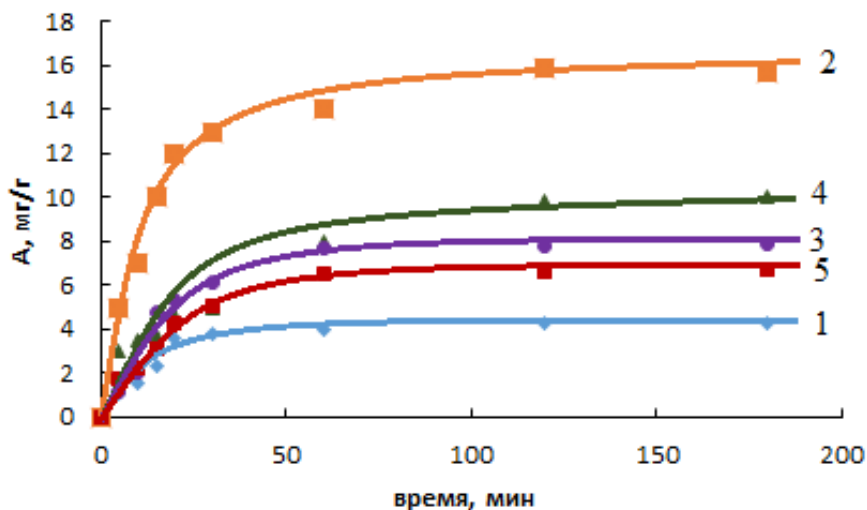


Рисунок 2 - Кинетические кривые поглощения катионов никеля в нейтральной среде на сорбентах: образец 1 (кривая 1), образец Al_МБ (кривая 2), образец Al_МБГО (кривая 3), образец Fe_МБ (кривая 4), образец Fe_МБГО (кривая 5).

Из полученных данных следует, что насыщение поверхности исследуемых сорбентов ионами происходит в течение 2-х часов. Поэтому в дальнейшем, при снятии изотерм сорбции время установления сорбционного равновесия составляло 2 часа. Данные по сорбции тестируемых ионов на исследуемых сорбентах приведены на примере катионов никеля (рисунок 3, 4).

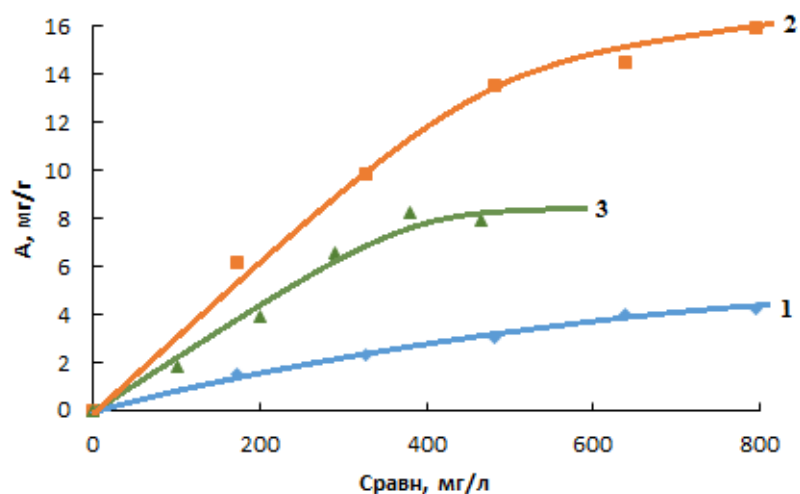


Рисунок 3 - Изотермы сорбции в нейтральной среде ионов никеля (II) на сорбентах: образец 1 (кривая 1), образец Al_МБ (кривая 2), образец Al_МБГО (кривая 3).

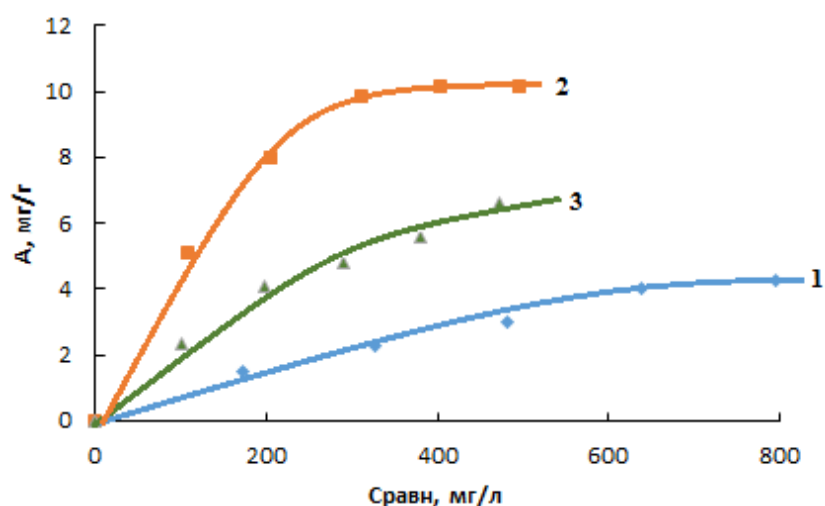


Рисунок 4 - Изотермы сорбции в нейтральной среде ионов никеля (II) на сорбентах: образец 1 (кривая 1), образец Fe_МБ (кривая 2), образец Fe_МБГО (кривая 3).

Как видно из приведенных рисунков, полученные изотермы сорбции можно отнести к изотермам типа Лэнгмюра (L-типа). Уравнение изотермы сорбции Лэнгмюра выведено на основе молекулярно-кинетической теории и представлений о мономолекулярном характере процесса сорбции; в применении к растворам оно имеет вид уравнения (1):

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{(1 + K \cdot C)}, \quad (1)$$

где K – константа сорбционного равновесия,

C – равновесная концентрация вещества,

A_{∞} – предельная величина сорбции (ёмкость монослоя).

Изотерма сорбции Лэнгмюра линейаризуется в координатах A^{-1}/C^{-1} , что позволяет графоаналитически определить значения коэффициенты K и A_{∞} . Обработка полученных изотерм сорбции в соответствии с уравнением Лэнгмюра в обратных координатах производится по уравнению (2):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K} \cdot \frac{1}{C}, \quad (2)$$

На рисунках 5-6 приведены такие изотермы сорбции катионов никеля в нейтральной среде, полученные на сорбентах на основе бентонита в обратных координатах в соответствии с уравнением Лэнгмюра.

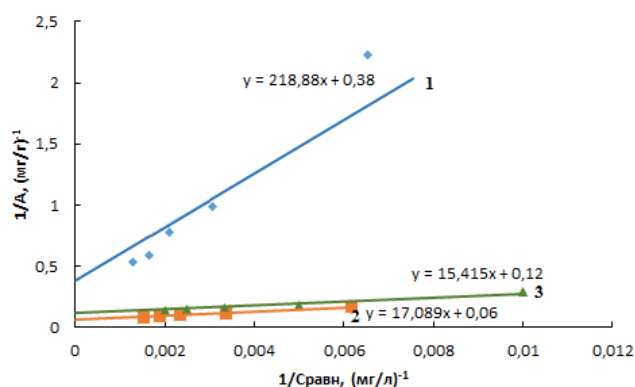


Рисунок 5- Изотермы сорбции катионов никеля в нейтральной среде, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра, для исследуемых сорбентов: образец 1 (кривая 1), образец А1_МБ (кривая 2), образец А1_МБГО (кривая 3).

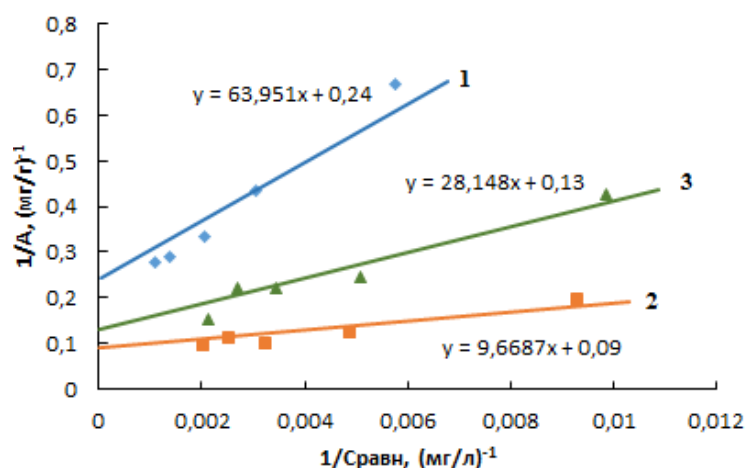


Рисунок 6 - Изотермы сорбции катионов никеля в нейтральной среде, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Лэнгмюра, для исследуемых сорбентов: образец 1 (кривая 1), образец Fe_МБ (кривая 2), образец Fe_МБГО (кривая 3).

Предельные значения сорбционной ёмкости для сорбентов (A_{\max}) приведены в таблице 2. Можно заметить, что природный бентонит обладает низкой сорбционной способностью для катионов и анионов, который обусловлен незначительным количеством анионообменных центров Al-OH, Mg-OH в природном бентоните [4].

Таблица 2 – Значения предельной сорбционной ёмкости для исследуемых сорбентов на основе бентонита

Образец	Величина предельной сорбции, мг/г		
	арсенат-анионы	катионы никеля	катионы меди
Обр. 1	2.6	4.3	12.8
Обр. 1_ГО	-	-	3.7
Обр. Fe_МБ	8.3	10.2	-
Обр. Al_МБ	12.3	15.9	-
Обр. Fe_МБГО	7.7	6.6	19.5
Обр. Al_МБГО	7.5	7.9	20.1

Сорбция отдельных анионов, вероятно, произойдет в первичных микропорах этих сорбентов, в то время как их партнеры всасываются во вторичных мезопорах и макропорах. Сорбция анионов на природном бентоните происходит в основном в мезопорах размером больше, чем 17 Å в диаметре; поверхность последних пор составляет около 70% от

общей удельной поверхности сорбентов. Полученные значения максимальной сорбционной ёмкости по отношению к анионам и катионам согласуются с данными по общей удельной поверхности этих сорбентов. Наблюдаемое увеличение сорбции анионов и катионов на Fe- и Al-содержащих сорбентах по сравнению с природным бентонитом можно также объяснить тем, что, наряду с образованием слоисто-столбчатой структуры приводящей к увеличению удельной поверхности, модифицирование также приводит к увеличению количества анионообменных центров Al-OH и Fe-OH.

Термическая обработка образцов приводит к образованию твёрдого слоя столбчатой структуры в микропорах, которые доступны для сорбции только крупных ассоциатов; это является причиной более низких значений A_{\max} для прокалённых сорбентов.

В то же время, высушенные сорбенты (от 25-100°C) сохраняют способность увеличивать межплоскостное пространство, что облегчает проникновение ионов в межслоевое пространство глины и вызывает повышенную сорбцию катионов и анионов.

Была проведена оценка химической и механической стойкости гранул сорбентов, все образцы соответствуют требованиям ГОСТ Р 51641-2000 «Материалы фильтрующие зернистые» по химической и механической стойкости гранул.

Выводы

1. Установлено, что модифицирование бентонита полигидроксокатионами железа и алюминия приводит к увеличению общей удельной площади поверхности (до 175 м²/г) и количества анионообменных центров, что объясняет повышение сорбции анионов и катионов на модифицированных сорбентах.
2. Установлено, что модифицирование бентонита приводит к уменьшению числа макропор и увеличению числа микро- и мезопор, в сравнении с исходным бентонитом. Большая часть пор всех

модифицированных образцов приходится на поры размером 1.5-8.0 нм. Высокотемпературное прокалывание модифицированных сорбентов практически не влияет на характер пористой структуры, однако наблюдается некоторое снижение величины удельной поверхности.

3. Показано, что все сорбенты обладают высокой сорбционной способностью по отношению к тестируемым ионам, но наибольшую сорбционную способность проявляют Al-модифицированные сорбенты.

Список использованных источников

1. Никитина, Н. В. Физико-химические свойства сорбентов на основе природного бентонита, модифицированного полигидроксокатионами металлов Н. В. Никитина [и др.] // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : межвуз. сб. науч. тр. X-й Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. Саратов : Изд-во «Саратовский источник». 2015. С. 147-149.
2. Никитина, Над. В. Физико-химические свойства сорбентов на основе природного бентонита / Над. В. Никитина, И. А. Казаринов, Нат. В. Никитина // V Международной конференции-школы по химической технологии ХТ'16 : сб. тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 16-20 мая 2016 г.: в 3 т. Волгоград : ВолгГТУ, 2016. Т. 3. С. 315-317.
3. Никитина, Над. В. Изучение физико-химических свойств сорбентов на основе природного бентонита, модифицированного полигидроксокатионами металлов /Над. В. Никитина, И.А. Казаринов, Нат. В. Никитина // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2015) : матер. VII Всероссийской конференции (г. Воронеж, 10-13 ноября 2015 г.). Воронеж : Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2015. С. 524-526.
4. Тарасевич, Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич. Киев: Наукова Думка, 1975. 329 с.