

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 композитных
сорбентов на основе природного бентонита и углерода,
полученного пиролизом целлюлозы в условиях
каталитической карбонизации**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы
направления 04.03.01 – Химия

Института химии

Тарасовой Наталии Сергеевны

Научный руководитель

профессор, д.х.н., профессор _____

И.А. Казаринов

Зав. кафедрой

доктор хим. наук, профессор _____

И.А. Казаринов

Саратов 2016

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение природных и сточных вод является основным источником загрязнения биосферы. Для очистки вод от загрязнения, или хотя бы для его снижения обычно применяют метод адсорбции – это метод глубокой очистки вод. Он прост, быстр в исполнении, не требует много энергии и потому наиболее пригоден для практического применения. Данный метод основан на фильтрации воды через специальные микропористые зернистые материалы – сорбенты/адсорбенты, которые обладают большой внутренней поверхностью (сотни – тысячим³/г сорбента). Благодаря этим порам из воды извлекаются находящиеся в ней примеси, как минеральные (частицы песка, глины, соли, кислоты и пр.), так и органические, которые бывают растительного, животного и искусственного происхождения.

Сегодня перспективным направлением является использование в качестве сорбентов природных пористых материалов на основе бентонитных глин. Это выгодно с экономической и экологической точек зрения, однако часто такие материалы не проявляют достаточных сорбционных свойств, поэтому прежде чем использовать подобные материалы, их нужно химически модифицировать.

Целью данного исследования было получение композитных сорбентов на основе природного бентонита, модифицированного пиролизическим углеродом в условиях каталитической графитизации органических отходов (древесных опилок), изучение их физико-химических и адсорбционных свойств.

Данная работа состоит из трех глав.

Глава 1: Литературный обзор

Глава 2: Экспериментальная часть

Глава 3: Обсуждение результатов.

Основное содержание работы

1. Объекты исследования

В этом разделе представлены композитные сорбенты на основе бентонита и углерода, полученного в условиях низкотемпературной каталитической карбонизации в процессе пиролиза древесных опилок.

Объектами исследования являлись следующие образцы сорбентов:

- *образец №1* (исходный порошок бентонита);
- *образец №2* (исходный порошок бентонита с древесными опилками, сушка при $t = 80^{\circ}\text{C}$, отжиг при постоянной $t = 550^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере);
- *образец №3* (исходный порошок бентонита с древесными опилками в присутствии катализатора FeCl_3 (0,25г; 0,5г; 0,75г на 2г бентонита), сушка при $t = 80^{\circ}\text{C}$, отжиг при $t = 550^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере);
- *образец №4* (исходный порошок бентонита с древесными опилками в присутствии катализатора CoSO_4 (0,25г; 0,5г; 0,75г на 2г бентонита), сушка при $t = 80^{\circ}\text{C}$, отжиг при $t = 550^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере);
- *образец №5* (исходный порошок бентонита с древесными опилками в присутствии катализатора NiSO_4 (0,25г; 0,5г; 0,75г на 2г бентонита), сушка при $t = 80^{\circ}\text{C}$, отжиг при $t = 550^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере);
- *образец №6* (исходный порошок бентонита с древесными опилками в присутствии катализатора CoCl_2 (0,25г; 0,5г; 0,75г на 2г бентонита), сушка при $t = 80^{\circ}\text{C}$, отжиг при $t = 550^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере);
- *образец №7* (исходный порошок бентонита с древесными опилками в присутствии катализатора NiCl_2 (0,25г; 0,5г; 0,75г на 2г бентонита), сушка при $t = 80^{\circ}\text{C}$, отжиг при $t = 550^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере);
- *образец №8* (исходный порошок бентонита с древесными опилками в присутствии катализатора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (0,25г; 0,5г; 0,75г на 2г бентонита), сушка при $t = 80^{\circ}\text{C}$, отжиг при $t = 550^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере);

- *образец №9* (исходный порошок бентонита с древесными опилками в присутствии катализатора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,25г; 0,5г; 0,75г на 2г бентонита), сушка при $t = 80^\circ\text{C}$, отжиг при $t = 550^\circ\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере).

2. Методы исследования

2.1 Методика получения исследуемых образцов сорбентов

Взвешиваем 2г бентонита на электронных весах, затем 1г опилок и катализатор соответствующей концентрации. Полученную смесь переносим в тигель, смачиваем дистиллированной водой, хорошо перемешиваем и ставим в сушильный шкаф на сутки (при $t = 80^\circ\text{C}$). По прошествии времени, достаем тигель из сушильного шкафа и помещаем в муфельную печь, где образец отжигается в течение 1 часа в инертной атмосфере при $t = 550^\circ\text{C}$.

2.2 Методика анализа химического состава образцов

Количественный анализ сорбентов производился на энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре EDX-720 (SHIMADZU, Япония) методом калибровочных кривых и фундаментальных параметров, а также на лазерном дифракционном анализаторе частиц (SALD).

2.2.1 Методика изучения размеров частиц сорбентов

Готовые образцы, массой 1г, хорошо растерли в фарфоровой ступке (до состояния пыли). Затем перенесли в стаканы, объемом 100мл, залили 50мл дистиллированной воды и перемешали. Полученные суспензии подвергаем обработке ультразвуком и можем проводить измерения на лазерном дифракционном анализаторе частиц (SALD)методом суспензий.

2.2.2 Снятие изотерм сорбции ионов никеля (II) и свинца (II)

Пять навесок бентонита по 1 г, заливались дистиллированной водой (100 мл) на 1 час, после декантации эти навески заливались 100 мл модельного раствора.

Для снятия изотерм сорбции ионов никеля (II) и свинца (II) в нейтральной среде исследуемыми сорбентами готовили растворы солей

никеля (II) и свинца (II) с концентрацией 1; 0.5; 0.1; 0.05; 0.01 г/л, заливали ими образцы сорбентов на 2 часа. После чего каждый раствор сливался и анализировался на содержание никеля и свинца с помощью рентгенофлуоресцентного анализа по методу калибровочных кривых.

3. Полученные результаты и их обсуждение

3.1.1 Изучение химического состава сорбентов

Изучение элементного состава исследуемых сорбентов было проведено рентгенофлуоресцентным методом. Из полученных результатов (таблица 1) видно, что в основном минералогический состав сорбентов представлен алюмосиликатами, соединениями железа, кальция и калия. По элементному составу исследуемые образцы сходны, даже высокотемпературный обжиг практически не повлиял на элементный состав бентонита, различие состоит только в количестве металла, введенного в качестве катализатора.

Таблица 1 – Элементный состав исследуемых образцов сорбентов

Хим. элемент	Содержание, мас.%							
	Обр. №1	Обр. №2	Обр. №3	Обр. №4	Обр. №5	Обр. №7	Обр. №8	Обр. №9
Al	4.8	8.0	6.8	7.5	6.3	5.3	5.9	5.6
Fe	29.1	14.9	51.3	13.9	17.4	15.7	19.5	12.9
Si	40.7	45.6	44.6	45.0	38.4	43.3	43.3	45.9
Co	–	–	–	30.8	–	–	28.3	–
Ni	–	–	–	–	30.8	28.9	–	27.8
Ca	16.1	17.4	8.1	5.4	7.5	7.3	9.2	5.1
K	4.8	5.2	3.6	2.6	3.8	3.5	4.0	2.6

3.1.2 Анализ размеров частиц исследуемых сорбентов

Изучение размеров частиц исследуемых сорбентов было проведено на лазерном дифракционном анализаторе частиц (SALD) методом суспензий. Исследование образцов сорбентов показало, что размер частиц определяется

в пределах 0.5–500 мкм.

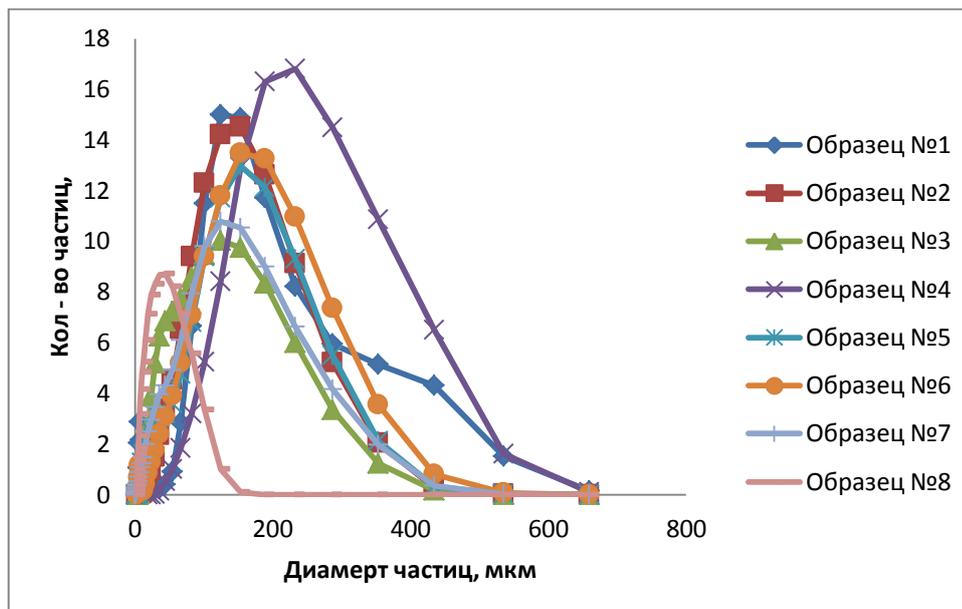


Рисунок 1 – Дифференциальные кривые распределения по размерам частиц образцов исследуемых сорбентов

В таблице 2 приведены результаты обработки кривых распределения частиц исследуемых сорбентов по размерам. Как видно из таблицы размер частиц сорбентов микроскопический.

Таблица 2– Размеры частиц исследуемых образцов сорбентов

Размер частиц, мкм	Содержание, мас. %								
	Обр. №1	Обр. №2	Обр. №3	Обр. №4	Обр. №5	Обр. №6	Обр. №7	Обр. №8	Обр. №9
0.5 – 5	2.06	0	0.01	0	0.27	0.63	1.87	6.87	0.36
5 – 10	5.49	0.08	0.70	0	2.69	2.60	3.38	12.68	1.63
10 – 50	4.33	11.77	31.78	1.25	20.57	12.22	23.65	57.77	9.52
50 – 100	18.57	29.44	28.10	10.38	21.84	22.69	25.24	18.98	17.78
100 – 200	37.53	44.93	30.57	42.65	40.25	42.40	32.94	2.75	41.60
200 – 500	30.64	13.78	8.86	45.41	14.39	19.46	11.08	0	28.94

3.2 Изотермы адсорбции ионов никеля (II) и свинца (II) для композиционных сорбентов на основе бентонита

На рисунках 2 – 4 представлены зависимости значений адсорбции от

равновесных концентраций ионов никеля(II) и свинца (II) для исследуемых образцов композиционных.

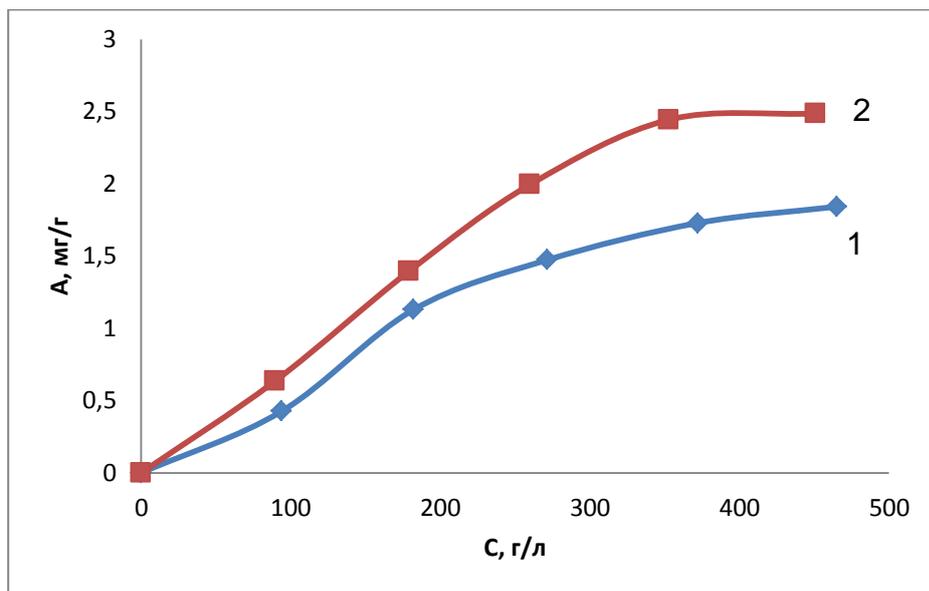


Рис 2 – Изотермы сорбции ионов никеля (II) в нейтральной среде композитными сорбентами на основе бентонита: 1 – образец №1 (исходный бентонит); 2 – образец №2 (порошок бентонита с древесными опилками).

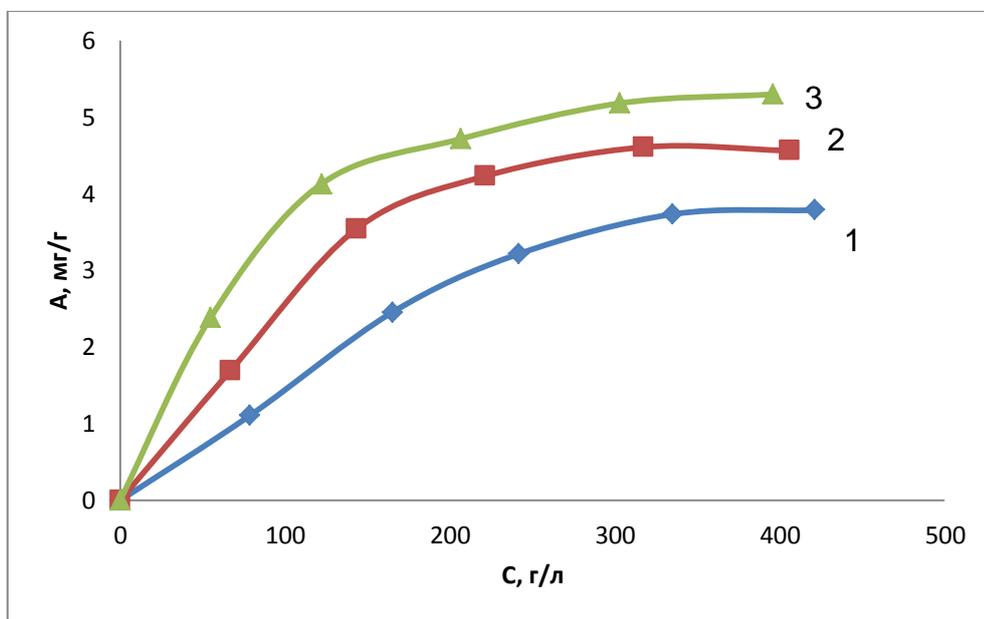


Рис 4 – Изотермы сорбции ионов никеля (II) в нейтральной среде композитными сорбентами на основе бентонита: 1 – образец №3 (композитный сорбент с FeCl_3 (0,25)), 2 – образец №3 (композитный сорбент с FeCl_3 (0,5)), 3 – образец №3 (композитный сорбент с FeCl_3 (0,75)).

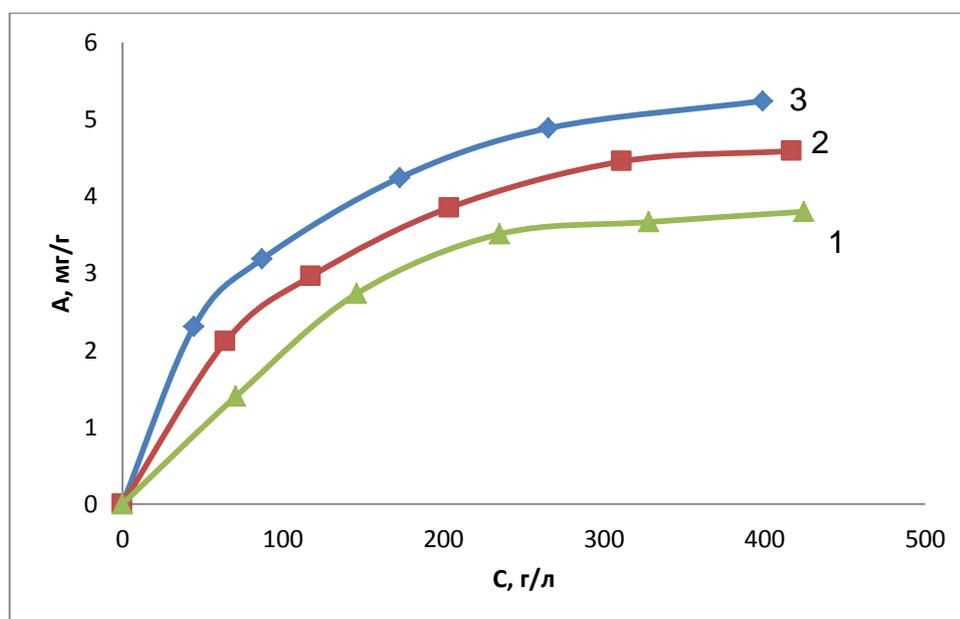


Рис 5 – Изотермы сорбции ионов никеля (II) в нейтральной среде композитными сорбентами на основе бентонита: 1 – образец №9 (композитный сорбент с $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), 2 – образец №5 (композитный сорбент с NiSO_4), 3 – образец №7 (композитный сорбент с NiCl_2).

Для изотерм сорбции ионов свинца (II) в нейтральной среде композитными сорбентами на основе бентонита все зависимости те же, что и для изотерм сорбции ионов никеля (II).

Из рисунков 3 – 5 видно, что величина адсорбции возрастает при модификации бентонита, с увеличением количества введенного катализатора, а также в ряду анионов солей, используемых в качестве катализатора: $\text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^-$.

3.2.2 Изотермы адсорбции ионов никеля (II) и свинца (II) композиционными сорбентами на основе бентонита, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра

Как видно из рисунков 2 – 4, по типу полученные изотермы сорбции ионов никеля (II) и свинца (II) можно отнести к изотермам типа Ленгмюра. Обработка полученных изотерм сорбции в соответствии с уравнением Ленгмюра в обратных координатах позволила оценить величину предельной сорбционной ёмкости исследуемых композитных сорбентов на основе

бентонита, модифицированных углеродом. Данные зависимости для исследуемых сорбентов приведены на рисунках 5 – 7.

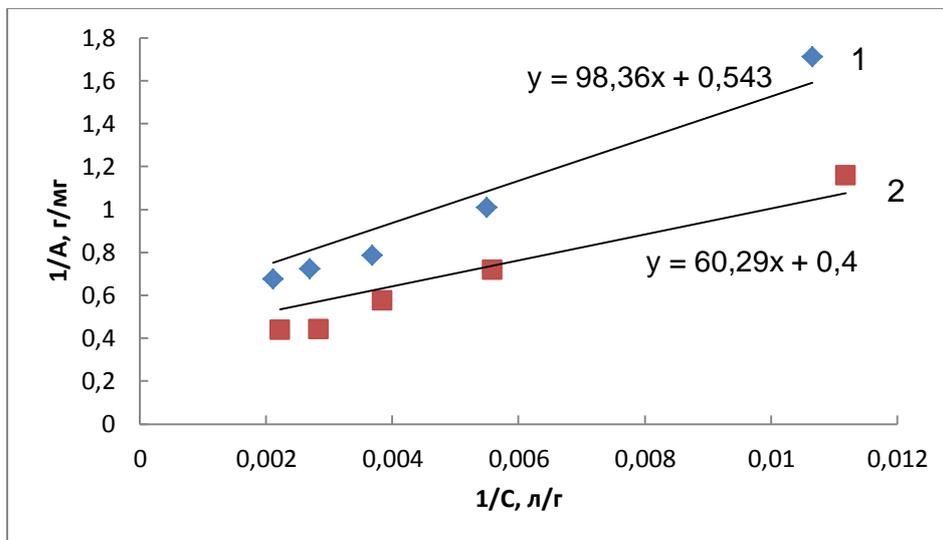


Рис 5 – Изотермы адсорбции ионов никеля (II) композиционными сорбентами на основе бентонита, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра: 1 – образец №1 (исходный бентонит); 2 – образец №2 (порошок бентонита с древесными опилками).

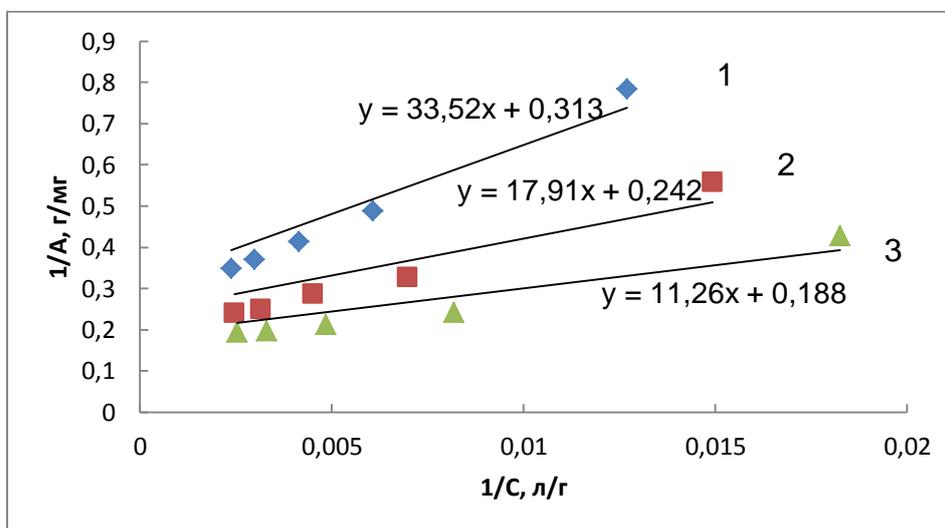


Рис 6 – Изотермы адсорбции ионов никеля (II) композиционными сорбентами на основе бентонита, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра: 1 – образец №3 (композитный сорбент с FeCl₃ (0,25)), 2 – образец №3 (композитный сорбент с FeCl₃ (0,5)), 3 – образец №3 (композитный сорбент с FeCl₃ (0,75)).

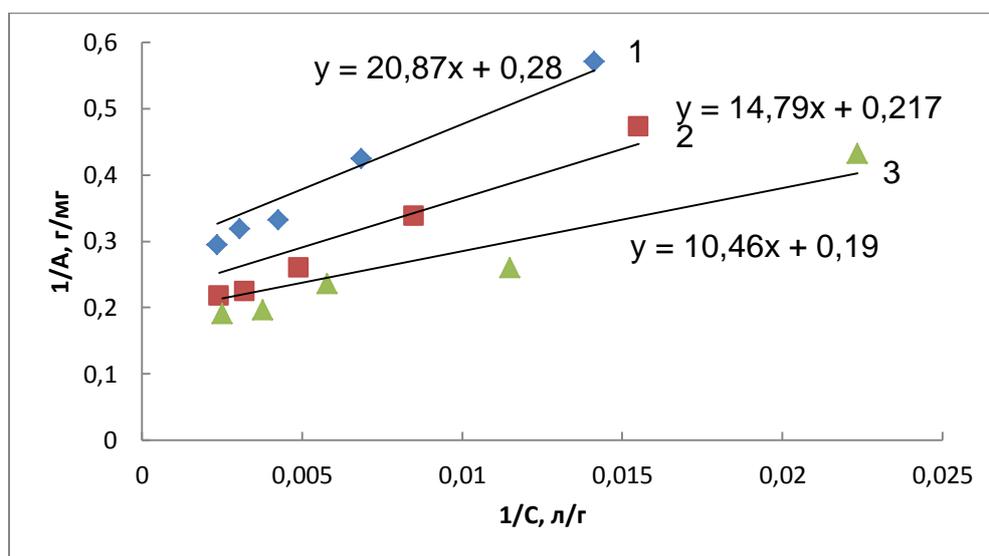


Рис 7 – Изотермы адсорбции ионов никеля (II) композиционными сорбентами на основе бентонита, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра: 1 – образец №9 (композитный сорбент с $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), 2 – образец №5 (композитный сорбент с NiSO_4), 3 – образец №7(композитный сорбент с NiCl_2).

Для изотерм сорбции ионов свинца (II) в нейтральной среде композитными сорбентами на основе бентонита все зависимости те же, что и для изотерм сорбции ионов никеля (II).

В таблице 3 приведены значения предельной сорбционной ёмкости для ионов никеля (II) и свинца (II) на исследуемых композитных сорбентах при наибольших количествах введенных катализаторов (0,75 г на 2 г бентонита). Как видно из полученных данных, модифицирование бентонита пиролизическим углеродом в условиях каталитической графитизации древесных опилок приводит к увеличению сорбционной способности исследуемых катионов (в 2–3 раза).

Таблица 3 – Значения предельной сорбционной ёмкости ионов никеля (II) и свинца (II) для исследуемых композитных сорбентов при наибольшем количестве введенного катализатора (0,75 г на 2 г бентонита).

Сорбент	A_{∞} , мг/г	
	Ni^{2+}	Pb^{2+}
Образец №1	1,8	1,9
Образец №2	2,5	2,7
Образец №3	5,3	5,4
Образец №4	5,2	5,3
Образец №5	4,8	4,9
Образец №6	4,0	4,2
Образец №7	3,8	4,1
Образец №8	4,3	4,5
Образец №9	4,0	4,3

Анализ структурных характеристик образцов показывает, что на процесс каталитической графитизации существенное влияние оказывает химический состав и структурная матрица бентонита. В его отсутствие пиролиз органических прекурсоров и в присутствии катализатора не формирует углеродную фракцию с высокоразвитой поверхностью.

Таким образом, полученные композитные сорбенты на основе бентонита и пиролитического углерода, полученного в условиях каталитической графитизации, проявляют высокую абсорбционную активность по отношению к катионам никеля (II) и свинца (II), достигающую 5,0 – 5,5 мг/г.

Выводы

1. Получены композитные сорбенты на основе природного бентонита и углерода, вводимого пиролизом древесных опилок в условиях каталитической карбонизации с использованием в качестве катализаторов солей металлов подгруппы железа. По минералогическому и элементному составу исследуемые образцы сорбентов сходны; различие состоит только в количестве металла, введенного дополнительно в качестве катализатора. Высокотемпературный обжиг образцов сорбентов практически не повлиял на их состав.
2. Установлено, что наибольшую дисперсность имеют композитные сорбенты, каталитическая графитизация углерода в которых происходила в присутствии в качестве катализаторов хлоридов металлов, в частности, в присутствии хлорида железа (III) (образец №3). Показано, что на процесс каталитической графитизации существенное влияние оказывает химический состав и структурная матрица бентонита. В его отсутствии пиролиз органических прекурсоров не формирует углеродную фракцию с высокоразвитой поверхностью.
3. Проведено сравнительное изучение сорбционных свойств бентонита и композитных сорбентов, модифицированных пиролитическим углеродом по отношению к катионам никеля (II) и свинца (II) в нейтральных водных средах. Показано, что модифицирование природного бентонита углеродом приводит к повышению его сорбционных свойств: установлено увеличение предельной сорбционной емкости в 2-3 раза по отношению к исследуемым катионам по сравнению с исходным бентонитом.