

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

**Оценка эффективности разработанных сорбентов на основе  
природного бентонита в сравнении с отечественными и  
зарубежными аналогами**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки II курса 251 группы  
направления 04.04.01 «Химия»

Института химии

Шовгатовой Нуридэ Нураддиновной

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.** В настоящее время для очистки воды от соединений тяжелых металлов применяются различные минеральные алюмосиликатные сорбенты, к ним относятся глинистые минералы, цеолитсодержащие породы и т.д. [1]. Они характеризуются высокой поглотительной способностью, устойчивостью к воздействиям окружающей среды и служат хорошими носителями для закрепления на поверхности соединений при их модифицировании [2]. Очистка питьевой воды и промышленных стоков от различных загрязнителей сорбентами на основе природных материалов является актуальным направлением.

**Цель настоящего исследования** является изучение физико-химических свойств гранулированных сорбентов, на основе природного бентонита модифицированного полигидроксокатионами железа и алюминия (III). А также оценка эффективности разработанных сорбентов в сравнении с российскими и зарубежными аналогами.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

1. Изучить физико-химические свойства гранулированных сорбентов на основе природного бентонита, модифицированного полигидроксокатионами металлов.

2. Охарактеризовать сорбционную способность исследуемых образцов по отношению к арсенат-анионам и катионам никеля.

3. Оценить эффективность разработанных сорбентов в сравнении с отечественными и зарубежными аналогами.

**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

полигидроксокатаионами железа (III) и алюминия по методу «соосаждения», отожжённый при 550°C, в инертной атмосфере аргона; исходный бентонит, модифицированный полигидроксокатаионами 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.

В качестве объектов для сравнения выбраны часто встречающиеся на рынках сорбенты отечественных и зарубежных фирм: «Вirm» (Inversand Company, USA), «МЖФ» («Альянс-Нева», г. Санкт-Петербург), «КФГМ-7» (ООО «Экосервис», г. Смоленск), «КГНС-1» (ООО НПП «Лисскон», г. Саратов) [3].

**Структура и объем работы.** Работа состоит из введения, трех глав, выводов, библиографического списка, состоящего из 68 наименований, приложения. Работа изложена на 59 листах, включает 14 таблиц и 30 рисунков.

**Научная новизна.** В качестве сорбентов широко используются природные глинистые минералы. Они обладают хорошими физико-химическими характеристиками, а также высокой поглотительной способностью. Адсорбционные свойства бентонитов можно регулировать как методами физического воздействия, так и путем химической активации. Разработан эффективный метод модифицирования сорбентов на основе природных бентонитовых глин, основанный на замещении межслоевых катионов в структуре монтмориллонита.

**Практическая значимость.** С практической точки зрения среди глинистых минералов особое место занимает бентонит. Одной из областей использования бентонита является очистка сточных вод от химических загрязнений, где он применяется в качестве сорбента.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы работы, изложены новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы цель и задачи работы.

**В первой главе** представлен обзор литературы (66 источников) из 9 подразделов: общие сведения о бентонитовых глинах; условие образования глин; свойства глинистых минералов; место бентонитов в классификации минералов; кристаллохимические особенности строения бентонитов; методы активации бентонитовых глин; понятие сорбции; химическая природа сорбентов и классификация сорбентов; ионный обмен, протекающий на глинистых минералах.

**Во второй главе** посвящена практическому применению состоит из 9 подразделов: объекты исследования; методика получение Fe- и Al-модифицированных бентонитов по методу «соосаждения»; методика получение гранулированных образцов; методика анализ химического состава образцов; методика определение структурных характеристик сорбентов; методика определения гранулометрический состав; методика изучения кинетики сорбции; методика сорбционного эксперимента; методика определение химической и механической стойкости гранулированных сорбентов.

**В третьей главе** полученные результаты и их обсуждение.

Количественный анализ элементного состава производился на энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре EDX-720 (SHIMADZU, Япония) методом фундаментальных параметров.

В таблице 1 приведены данные об элементном составе образцов сорбентов. Данные таблицы подтверждают то, что увеличение концентрации модифицирующего компонента приводит к повышению концентрации соответствующего элемента в образце бентонита. Это повышение происходит в результате замещения обменных катионов глины.

Если сравнивать с аналогами, то все сорбенты являются алюмосиликатами, кроме образца марки МЖФ.

Таблица 1 – Элементный состав исследуемых сорбентов

Элемент	Содержание элементов, мас. %								
	Исх. бентонит	Fe-МБ	Al-МБ	Fe-МБГО	Al-МБГО	КФГМ-7	Birm	МЖФ	КГНС-1
SiO <sub>2</sub>	49.6	7.7	20.9	11.6	21.0	32.5	48.7	5.2	48.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.5	21.8	7.8	37.8	9.7	2.2	4.2	2.1	13.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.7	5.6	17.4	7.9	22.1	55.2	19.6	5.2	26.1
CaO	1.9	0.5	1.4	0.9	1.8	0.9	0.4	50.5	1.7
K <sub>2</sub> O	5.7	66.5	49.6	40.0	42.4	1.8	22.2	3.2	4.1
TiO <sub>2</sub>	0.8	-	0.6	0.4	0.7	0.4	-	0.2	0.9
MnO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1
MgO	3.7	-	1.8	0.9	1.9	6.7	-	33.4	4.6
Na <sub>2</sub> O	3.8	-	-	-	-	-	4.3	-	-

Структурные характеристики (величина удельной поверхности, пористая структура, распределение пор по радиусам) образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота на быстродействующем анализаторе сорбции газов QuantachromeNOVA (США). Данные характеристики сорбентов, показанные в таблице 2. Из данных таблицы видно, 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. Аналогичная зависимость сохраняется и для модифицированных образцов, но отожжённых при 550°С.

Таблица 2 – Основные характеристики пористой структуры модифицированных сорбентов на основе бентонита

Образец	Удельная поверхность S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Объем пор V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	Распределение пор по радиусам, %			
			1.5 – 2.0 нм	2.0 – 4.0 нм	4.0-8.0 нм	более 8.0 нм
Обр. 1	51	0.061	9	21	21	49
Обр. Al-МБ	86	0.125	22	46	19	13
Обр. Fe-МБ	172	0.122	23	47	18	12
Обр. Al-МБГО	62	0.112	21	43	20	16
Обр. Fe-МБГО	101	0.114	21	42	21	16

Из таблицы также следует, что модифицирование бентонита полигидроксокатаионами железа (III) и алюминия приводит к увеличению площади удельной поверхности за счет образования первичных щелевидных микропор и формирование слоистой столбчатой структуры.

При изучении сорбционных характеристик модифицированных сорбентов на основе бентонита в качестве тестирующих ионов были выбраны арсенат-анионы и катионы никеля. Данные по кинетике сорбции на примере катионов никеля на исследуемых сорбентах приведены на рисунке 1.

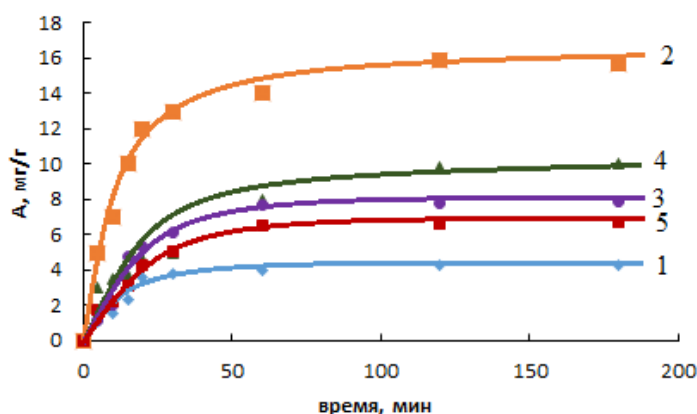


Рисунок 1 - Кинетические кривые поглощения катионов никеля в нейтральной среде на сорбентах: образец 1 (кривая 1), образец Al-MB (кривая 2), образец Al-MБГО (кривая 3), образец Fe-MБ (кривая 4), образец Fe-MБГО (кривая 5).

Из полученных данных следует, что насыщение поверхности исследуемых сорбентов анионами происходит в течение 2-х часов. Аналогичная зависимость сохраняется для тестируемых аналогов сорбентов. Поэтому в дальнейшем, при снятии изотерм сорбции время установления адсорбционного равновесия составляло 2 часа. Данные по сорбции тестируемых ионов на исследуемых сорбентах приведены на рисунках 2 – 7.

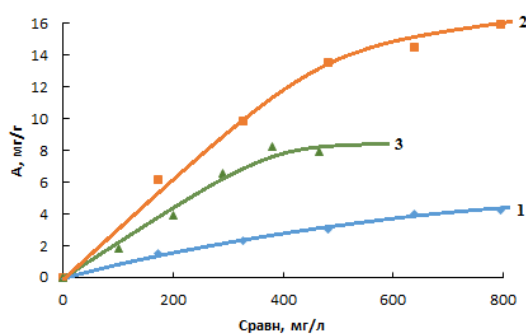


Рисунок 2 - Изотермы сорбции в нейтральной среде ионов никеля (II) на сорбентах: образец 1 (кривая 1), образец А1-МБ (кривая 2), образец А1-МБГО (кривая 3).

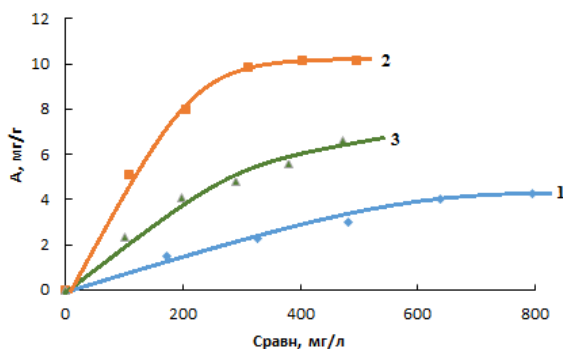


Рисунок 3 - Изотермы сорбции в нейтральной среде ионов никеля (II) на сорбентах: образец 1 (кривая 1), образец Fe-МБ (кривая 2), образец Fe-МБГО (кривая 3).

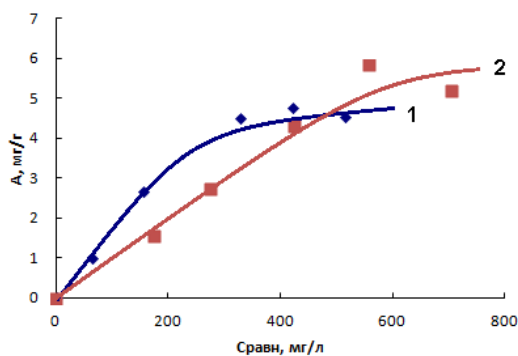


Рисунок 4 – Изотермы сорбции в нейтральной среде ионов никеля (II) (кривая 1) и арсенат-анионов (кривая 2) на сорбенте «Вигм».

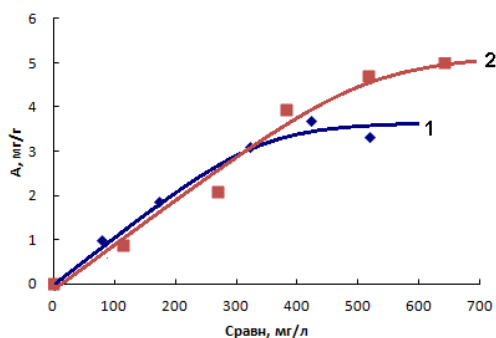


Рисунок 5 – Изотермы сорбции в нейтральной среде ионов никеля (II) (кривая 1) и арсенат-анионов (кривая 2) на сорбенте «МЖФ».

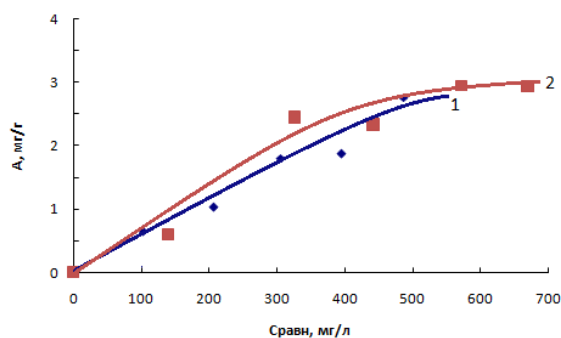


Рисунок 6 – Изотермы сорбции в нейтральной среде ионов никеля (II) (кривая 1) и арсенат-анионов (кривая 2) на сорбенте «КГФМ-7».

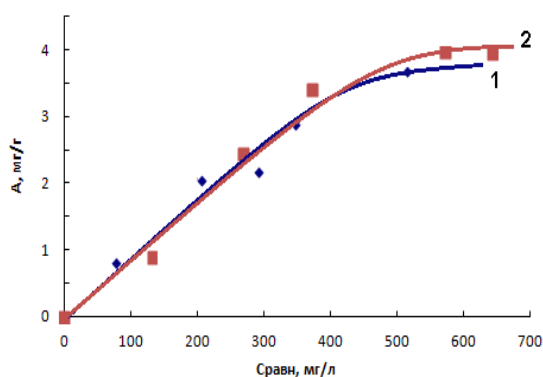


Рисунок 7 – Изотермы сорбции в нейтральной среде ионов никеля (II) (кривая 1) и арсенат-анионов (кривая 2) на сорбенте «КГНС-1» .

Полученные изотермы аппроксимируются уравнением типа Ленгмюра (L-типа)(1):

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

где K-константа сорбционного равновесия,

$C_p$  – равновесная концентрация аниона в растворе,

$A_{\infty}$  – предельная величина сорбции.

Обработка полученных изотерм сорбции в соответствии с уравнением Ленгмюра проводилась в обратных координатах (2).

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

Обработка полученных изотерм сорбции в соответствии с уравнением (2) позволила оценить величину предельной сорбционной емкости исследуемых сорбентов. В таблице 3 приведена величина предельной сорбции катионов



никеля (II) и арсенат-анионов на тестируемых разработанных и фирменных сорбентах.

Таблица 3 – Значения величин предельной сорбции для тестируемых ионов на исследуемых сорбентах

Образец	Предельная сорбции тестируемых ионов, мг/г	
	катион никеля (II)	арсенат-анион
Образец 1	4.3	2.6
Al-МБ	15.9	12.3
Fe-МБ	10.2	8.3
Al-МБГО	7.9	7.5
Fe-МБГО	6.6	7.7
«МЖФ» («Альянс-Нева»)	3.6	5.2
Birm(Inversand Company)	5.3	6.2
«КФМ-7» (ООО «Экосервис»)	2.7	3.2
«КГНС-1» (ООО НПП «Лисскон»)	3.7	3.8

Анализ полученных результатов показывает, что разрабатываемые сорбенты на основе бентонита в среднем в 3-5 раз превышают характеристики тестируемых фирменных сорбентов.

#### **Выводы:**

1) Изучены физико-химические свойства природного бентонита и сорбентов на его основе. Установлено, что модифицирование природного бентонита полигидроксокатамионами железа (III) и алюминия по методу «соосаждения» приводит к изменению их химического состава, структурных и сорбционных свойств.

2) Изучены физико-химические свойства и сорбционная способность отечественных сорбентов и их зарубежных аналогов. («Birm» (Inversand Company, USA), «МЖФ» («Альянс-Нева», г. Санкт-Петербург), «КФМ-7» (ООО «Экосервис», г. Смоленск), «КГНС-1» (ООО НПП «Лисскон», г. Саратов). Показано, что разработанные гранулированные наносорбенты имеют более высокую сорбционную способность по отношению к катионам никеля и к арсенат-анионам, в сравнении с российскими и зарубежными аналогами.

3) В результате проведённого эксперимента установлено, что разработанные сорбенты способны конкурировать на рынке с зарубежными и российскими аналогами.

4) Установлено, что методом вихревой накатки с последующим обжигом при температуре 600°C можно получать гранулы сорбента на основе бентонита, соответствующие требованиям ГОСТ Р 51641-2000 «Материалы фильтрующие зернистые» по химической и механической стойкости гранул.

#### **Список использованных источников**

1. Везенцев, А. И. Исследование эффективности сорбции ионов Cu (II) и Pb (II) нативными формами монтмориллонитовых глин Белгородской области / А. И. Везенцев, Л. Ф. Голдовская, Н. А. Воловичева // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8, вып.5. С. 807-811.
2. Везенцев, А. И. Сорбция ионов тяжелых металлов нативными, обогащенными и модифицированными формами монтмориллонитовых глин /А. И. Везенцев, Л. Ф. Голдовская, Е. В. Кормош (Баранникова) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7, вып.3.С. 410-413.
3. 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.