

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.  
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии  
и техногенной безопасности

**Исследование адсорбционной активности горючих сланцев в модельных  
растворах**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 4 курса 431 группы  
направления 18.03.01 «Химическая технология»  
код и наименование направления, специальности  
Института химии

Соколовой Елены Сергеевны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

С.Б. Ромаденкина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

профессор, д.х.н.,

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2017

## Введение

Вода - ценнейший природный ресурс. Она играет исключительную роль в процессах обмена веществ, составляющих основу жизни. Огромное значение вода имеет в промышленном и сельскохозяйственном производстве. Для современной промышленности важной проблемой является очистка сточных вод. В сточных водах многих предприятий, предприятий цветной металлургии, машиностроительных, предприятий химической промышленности присутствуют катионы тяжелых металлов, поэтому важной задачей является очистка сточных вод от их содержания.

Эффективные адсорбенты ионов тяжелых металлов из водных растворов следует искать среди гидрофобных материалов, адсорбция на которых обусловлена преимущественно дисперсионными силами.

Актуальной задачей является получение новых гидрофобных типов сорбентов с улучшенными структурно-сорбционными и прочностными характеристиками, повышенной избирательностью к тем или иным веществам, возможностью регенерации сорбентов и упрощенной технологией их изготовления.

В этом случае исследование адсорбционных свойств природного горючего сланца Коцебинского месторождения по отношению к катионам тяжелых металлов является особенно актуальным.

Объектом исследования служил природный материал – горючий сланец Коцебинского месторождения Саратовской области.

В данной работе рассмотрена адсорбционная активность горючего сланца Коцебинского месторождения Саратовской области на модельных растворах.

Целью работы являлось определение возможности использования горючего сланца Коцебинского месторождения Саратовской области для очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов.

## Адсорбционная очистка

Наиболее применимыми методами для очистки водных сред являются сорбционные способы.

Известно, что эффективность данного метода очистки зависит от физико-химической природы как адсорбента, так и сорбируемых веществ. При адсорбции загрязнений, содержащихся в сточных водах, имеют место три процесса: внешняя диффузия молекул из жидкой фазы к поверхности адсорбента, осуществляемая за счет броуновской диффузии или перемешивании жидкости за счет турбулентной диффузии; внутренняя диффузия молекул по макропорам к поверхности микропор, скорость которой определяется строением адсорбента и размером молекул сорбируемого вещества; собственно адсорбция молекул растворенного вещества. При адсорбции играют роль как физические, так и химические взаимодействия между адсорбентом и адсорбируемым веществом.

При физическом взаимодействии загрязнения задерживаются на поверхности сорбента за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения. Задержание же загрязнений при химическом взаимодействии происходит за счет образования прочной связи между активными участниками на поверхности сорбента с загрязнениями.

Таким образом, эффективность сорбента зависит от наличия достаточной площади поверхности и присутствия активных, по отношению к загрязнениям сточных вод, участков на этой поверхности. Эффективность процесса адсорбции зависит также и от концентрации адсорбируемых веществ. Чем выше концентрация вещества, тем большее его количество будет адсорбировано на каждый грамм сорбента. Процесс сорбции может осуществляться в статических условиях, а также в динамических условиях

Процесс сорбции в статических условиях осуществляется путем интенсивного перемешивания обрабатываемой воды с сорбентом в течение определенного времени и последующего отделения сорбента от воды отстаиванием или фильтрованием.

Сорбция в динамических условиях осуществляется в адсорберах различной конструкции. Очистка воды на гранулированных сорбентах ведется в аппаратах с плотным, взрыхленным, движущимся и псевдосжиженным слоем.

### Виды сорбентов

В настоящее время существует целый ряд сорбентов, в качестве которых используют активные угли, синтетические сорбенты и некоторые отходы производства (зола, шлаки, опоки, опилки и др.). Основными физико-химическими характеристиками сорбентов являются плотность, удельная поверхность, адсорбционная емкость. Сравнительная характеристика синтетических и природных сорбентов представлена в таблице 1.

Таблица 1 - сравнительная характеристика гидрофобизированного сорбента с природными аналогами

Характеристики сорбента	Синтетические сорбенты		Природные сорбенты	
	Гидрофобизированные	Алюмосиликатные	Бентонит	Опока
Основа сорбента	Алюмосиликат	Слоистый алюмосиликат	Монтмориллонит	Аморфный кремнезем
Внешний вид	Гранулы	Гранулы	Гранулы	Гранулы
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.07 – 0.75	0.08 – 0.12	1.40	1.20 – 1.60
S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	Нет данных	90	50	148
Дисперсность (размер частиц), мм	2-35	0.4–8.0	0.5 – 2.0	4 – 10
Рабочий диапазон, рН	5.5 – 8.5 или требуется нейтрализация	–	5.0-7.0	7.5-8.5
Токсичность	Безвреден	Безвреден	Безвреден	Безвреден
Способ утилизации	Практически неограниченная регенерация	Захоронение, сжигание	Захоронение, ограниченная регенерация	Захоронение, ограниченная регенерация

Из таблицы 1 видно, что по физико-химическим параметрам (величина удельной поверхности, плотность, дисперсность) природные материалы не уступают синтетическим сорбентам, что показывает возможность их применения в качестве адсорбентов.

## **Синтетические сорбенты**

### **Активированный (активный) уголь**

Пористое вещество, которое получают из различных углеродсодержащих материалов органического происхождения: древесный уголь (марки активированного угля БАУ, ОУ-А, ДАК и др.) каменноугольный кокс (марки активированного угля АГ-3, АГ-5, АР и др.).

Нефтяной кокс, кокосовый уголь и др. содержит огромное количество пор и поэтому обладает очень большой удельной поверхностью на единицу массы, вследствие чего обладает высокой адсорбцией. 1 грамм активированного угля в зависимости от технологии изготовления имеет поверхность от 500 до 1500 м<sup>2</sup>. Применяют в медицине и промышленности для очистки, разделения и извлечения различных веществ.

Хороший активированный уголь получается из ореховой скорлупы (кокосовой, из косточек некоторых плодовых культур). Прежде активированный уголь делали из костей крупного рогатого скота (костный уголь).

Сущность процесса активации состоит во вскрытии пор, находящихся в углеродном материале в закрытом состоянии. Это делается либо термохимически (предварительно материал пропитывают раствором хлорида цинка, карбоната калия или некоторыми другими соединениями и нагревают без доступа воздуха), либо путем обработки перегретым паром или углекислым газом или их смесью при температуре 800-850 градусов. В последнем случае технически сложно получить парогазовый агент, имеющий такую температуру. Широко распространен прием подачи в аппарат для активации одновременно с насыщенным паром ограниченного количества

воздуха. Часть угля сгорает и в реакционном пространстве достигается необходимая температура. Выход активного угля в этом варианте процесса заметно снижается. Значение удельной поверхности пор у лучших марок активных углей может достигать 1800-2200 м<sup>2</sup>; на 1 г угля. Различают макро-, мезо- и микро- поры. В зависимости от размеров молекул, которые нужно удержать на поверхности угля, должны изготавливаться уголь с разным соотношением размеров пор.

Классический пример использования активированного угля связан с использованием его в противогазе. Разработанный Н.Д. Зелинским противогаз спас множество жизней солдат в Первой Мировой войне. К 1916 году он был принят на вооружение почти всех европейских армий.

Активированный уголь применяется в химической промышленности, как носитель, а во многих реакциях сам действует в качестве катализатора, для очистки сточных вод. Также в фармацевтической и пищевой промышленности. Фильтры, содержащие активированный уголь, используются во многих современных моделях устройств для очистки питьевой воды.

Определяющее влияние на структуру пор активированных углей оказывают исходные материалы для их получения. Активированные угли на основе скорлупы кокосов характеризуются большей долей микропор (до 2 нм), на основе каменного угля – большей долей мезопор (2-50 нм). Большая доля макропор характерна для активированных углей на основе древесины (более 50 нм).

Микропоры особенно хорошо подходят для адсорбции молекул небольшого размера, а мезопоры – для адсорбции более крупных органических молекул. Получение активированных углей достаточно энергоемко, вследствие чего повышается стоимость готового продукта. Это приводит к необходимости регенерировать сорбент.

## Природные сорбенты

### Бентонит

Природный глинистый минерал, имеющий свойство разбухать при гидратации (в 14-16 раз). При ограничении пространства для свободного разбухания в присутствии воды образуется плотный гель, который препятствует дальнейшему проникновению влаги. Это свойство, а также нетоксичность и химическая стойкость делает его незаменимым в производстве, строительстве и многих других сферах деятельности. Бентонит назван по месторождению Бентон, США.

Существует два типа бентонитов:

- 1) Кальциевый, с низкой степенью набухания;
- 2) Натриевый, с высокой скоростью набухания.

Самые крупные месторождения бентонита расположены в США, Канаде, Великобритании, России, Армении, Украине. Крупнейшими производителями и главными экспортёрами бентонита являются США, Греция, Япония, Италия.

В пищевой промышленности бентонит зарегистрирован в качестве пищевой добавки E558, препятствующей слеживанию и комкованию.

Бентонит применяется для приготовления бурового раствора. Применяется в литейном деле, при переработке нефтепродуктов и железных руд, в производстве керамики, для осветления растворов.

Бентонит является биологически активным веществом, добавление его в корм и с удобрениями в почву повышает продуктивность животных и урожайность сельскохозяйственных культур.

Основным компонентом бентонита является монтмориллонит, высокодисперсный слоистый алюмосиликат. Главной его особенностью является химически-кристаллическое строение, которое обуславливается наличием на поверхности бентонита ионообменных катионов, что определяет его физические и химические свойства как минерала. Адсорбционные

свойства бентонита известны с давних времен. Для очистки сточных вод применяют модифицированные сорбенты на основе бентонита.

### Опока

Опока представляется собой кремнистую микропористую осадочную породу. Опока сложена более чем на половину хемогенным опалом, содержание его доходит до 90%. Встечаются примеси кремниевых остатков организмов (радиолярий, спикул губок, панцирей диатомей), также мелких обломков кварца и полевых шпатов, зерен глауконита и глинистого вещества. Порода прочная, звонкая при ударе, имеет полураковистый излом, обладает большой пористостью и гигроскопичностью, обычно серого или темно-серого цвета. Отличается хорошими тепло-звукоизоляционными свойствами.

Происхождение опок проблематично. По мнению одних, опоки являются продуктом изменения диатомитов, спонголитов, трепелов, другие считают их морскими химическими образованиями. Применяется как адсорбент, в газовой, химической и других отраслях промышленности, при производстве цемента.

В зависимости от количественных соотношений химических элементов опоки подразделяются на 6 типов:

I тип – кремнеподобные опоки:  $\text{SiO}_2$  94 – 97%, удельный вес 2,26 – 2,30, объемный вес 1,00 – 1,69, пористость 26 – 29%.

II тип – кремнистые опоки:  $\text{SiO}_2$  86 – 88%,  $\text{R}_2\text{O}_3$  4 - 5%, удельный вес 2.28 – 2.35, объемный вес 1,24 – 1,30, пористость 45 – 47%.

III тип – трепеловидные опоки: твердость 1- 1.5, удельный вес 2.26 – 2.48, объемный вес 1,06 – 1,17, пористость 52 – 55%.

IV тип – песчаные опоки:  $\text{SiO}_2$  87 – 90%, твердость 1,5 – 4, удельный вес 2.39 – 2.48, объемный вес 1,35 – 1,37.

V тип – глинистые опоки:  $\text{SiO}_2$  70 - 80%,  $\text{R}_2\text{O}_3$  5 – 12%, твердость 1 – 2, удельный вес 2,29 – 2,30, объемный вес 1,20 – 1,30, пористость 52 – 55%.



VI тип – карбонатные опоки:  $\text{SiO}_2$  75 – 78%,  $\text{CaO}$  4 – 5%, удельный вес 2,08 – 2,27, объемный вес 1,20 – 1,44, пористость 30,8 – 42,7%.

В связи с тем, что опоки являются сложными полиминеральными образованиями с различной структурой слагающих их частиц, с различной природой поверхности, химическим составом, а, следовательно, и с различными адсорбционными свойствами, необходимо проводить физико-химические исследования конкретных образцов опок.

### **Сорбционный метод очистки воды от катионов $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$**

Для определения эффективности очистки воды от катионов железа и меди сорбционным методом, достоинствами этого метода являются: дешевизна материалов; методы не связаны с контролем над деятельностью живых организмов; эффективность очистки колеблется от 80 до 99 % в зависимости от химической природы адсорбента, величины адсорбирующей поверхности, структуры и свойств загрязняющих веществ; возможность использовать как природные сорбенты, так и синтетические, и определения количественных характеристик процесса адсорбции на горючем сланце применяли статический метод. Для экспериментов использовали фракцию сорбентов с размером зерен 1-2 мм.

Методом разбавления из растворов сульфата железа (III), ацетата меди (II) соответственно приготовлены модельные растворы с разными концентрациями  $C_0$  катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Диапазон варьирования концентраций  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  50-400 мг/л (табл. 2). В процессе исследований pH в модельных растворах не корректировался, окислители не добавлялись. Все растворы готовились на дистиллированной воде.

### **Определение содержания ионов железа (III)**

В мерные колбы на 100 мл вводят 1, 2, 4, 6, 8, 10 мл рабочего стандартного раствора железа (III), добавляют по каплям 10% раствор аммиака до pH=6 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Затем вводят 0,2 мл раствора соляной кислоты, 5 мл 20% раствора сульфосалициловой кислоты, доводят объем раствора до метки

дистиллированной водой, перемешивают содержимое колбы и через 10 мин. измеряют оптическую плотность раствора при  $\lambda = 510$  нм в кювете с толщиной слоя 3 см. По полученным данным строят калибровочный график зависимости оптической плотности растворов от содержания ионов железа (III).

Аликвотный объем анализируемой воды 25-50 мл помещают в мерную колбу на 100 мл (при содержании железа не более 1 мг/л). Если концентрация железа выше, пробу необходимо разбавить так, чтобы значение содержания железа укладывалось в калибровочный график. К объему раствора в мерной колбе добавляют, если необходимо, раствор аммиака или соляной кислоты до  $\text{pH}=6$  (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Добавляют 0,2 мл раствора соляной кислоты, 5 мл 20% раствора сульфосалициловой кислоты, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность. По калибровочному графику находят содержание железа (III) в фотометрируемом объеме.

Для фотометрического определения концентраций катионов  $\text{Fe}^{3+}$  построена калибровочная прямая, представляющая собой функциональную зависимость оптической плотности раствора  $A$  от равновесной концентрации катиона исследуемого металла  $C$ .

#### Определение содержания ионов меди (II) в растворе

Анализируемый раствор, помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 10 мл раствора аммиака 1:1 и доводят водой до метки, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность при  $\text{max}$ . По градуировочному графику определяют концентрацию (мг/мл) и рассчитывают содержание (мг) меди в контрольном растворе.

Для фотометрического определения концентраций катионов  $\text{Cu}^{2+}$  построена калибровочная (градуировочная) прямая, представляющая собой функциональную зависимость оптической плотности раствора  $A$  от равновесной концентрации катиона исследуемого металла  $C$ .

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что величина предельной адсорбции натурального сланца равна по отношению к катионам  $\text{Fe}^{3+}$  22г/кг; а к катионам  $\text{Cu}^{2+}$  16 г/кг, что соизмеримо с показателями других природных сорбентов.
2. Процесс сорбции катионов металлов охарактеризован моделью Ленгмюра, по линеаризованным формам которых определили значения максимальной сорбционной емкости натурального сланца по отношению к  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .
3. По результатам работы опубликовано 1 статья в сборниках научных трудов.