

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

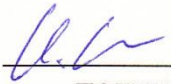
Кафедра физической химии

**Термодинамика процесса сорбции неорганических ионов
сорбентами на основе бентонита, модифицированного
полигидроксокатионами металлов**


АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 413 группы
направления 04.03.01 Химия
Института химии
Фартуковой Екатерины Витальевны

Научный руководитель
профессор, д.х.н.

 20.06.18 И.А. Казаринов
подпись, дата

Зав. кафедрой
профессор, д.х.н.

 20.06.18 И.А. Казаринов
подпись, дата

Саратов 2018

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема загрязнения окружающей среды актуальна во всём мире. Стремительное развитие промышленности приводит к повышенному загрязнению воды. Наличие в водных средах тяжёлых металлов и других примесей способствуют развитию различных заболеваний у человека, а так же коррозии деталей в бытовой технике, что приводит к их поломке, образованию накипи и развитию вредных микроорганизмов.

В связи с вышеизложенным, актуальность работы заключается в исследовании и разработке простых и технологичных способов очистки загрязнённых вод промышленных предприятий от ионов тяжёлых металлов.

Существует множество методов очистки, однако одним из самых перспективных и простых методов очистки воды является адсорбционный. Он позволяет эффективно удалять загрязнения различного характера и является хорошо управляемым методом.

Для очистки воды всё чаще используются сорбенты природного происхождения – глинистые породы, бентониты, цеолиты, глаукониты. Они обладают достаточно высокой сорбционной ёмкостью, ионообменными свойствами, а так же их достоинствами являются низкая стоимость и доступность.

С практической точки зрения особое место среди глинистых минералов занимает бентонит, он представляет собой природный промышленно выпускаемый минеральный наполнитель и сорбент. Основным компонентом, которого является монтмориллонитовая минеральная структура. Природный бентонит обладает хорошей способностью поглощения различных ионов. Но при его модификации данный показатель значительно возрастает. Поэтому методы модификации глинистых минералов остаются актуальными, и по сей день.

Целью данной работы является – изучение физико-химических свойств гранулированных сорбентов на основе природного бентонита, модифицированного полигидроксокатаионами железа(III) и алюминия,

методом «соосаждения», а так же изучение термодинамики сорбции некоторых катионов и анионов исследуемыми сорбентами.

В связи с данной целью, задачи исследования следующие:

- изучение физико-химических свойств природного бентонита и модифицированных на его основе сорбентов;
- изучение сорбционной способности природных и модифицированных сорбентов на основе бентонита статическим методом;
- изучение термодинамики процесса адсорбции на природных и модифицированных бентонитах.

Данная работа состоит из трех глав.

Глава 1: Литературный обзор.

Глава 2: Методики выполнения экспериментов.

Глава 3: Полученные результаты и их обсуждение.

Основное содержание работы

Существует множество методов очистки, однако одним из самых перспективных и простых методов очистки воды является адсорбционный. Для очистки воды всё чаще используются сорбенты природного происхождения – глинистые породы, бентониты, цеолиты, глаукониты. Они обладают достаточно высокой сорбционной ёмкостью, ионообменными свойствами, а так же их достоинствами являются низкая стоимость и доступность.

Однако с практической точки зрения особое место среди глинистых минералов занимает бентонит основным компонентом, которого является монтмориллонитовая минеральная структура. Характерной особенностью бентонитов является набухание или уменьшение объёма, в зависимости от давления водяного пара в окружающей среде. Так же избыточный отрицательный заряд является важной особенностью кристаллической решетки монтмориллонита. Компенсация отрицательного заряда происходит за счет адсорбции из окружающей среды катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , которые располагаются в межпакетном пространстве монтмориллонита и уравнивают отрицательный заряд.

Природный бентонит обладает хорошей способностью поглощения различных ионов. Но при его модификации данный показатель значительно возрастает. Преимуществами бентонита перед другими сорбентами являются такие свойства как дешевизна, доступность, экологичность, долговечность и прочность.

Существуют различные методы модификации глинистых минералов, однако в настоящее время преобладают кислотно-щелочной метод модификации и метод пилларирования. Под активацией понимают химическую и физико-химическую реакционную способность, при увеличении которой, происходит увеличение площади поверхности твёрдого тела. Обработка природного минерала, способна увеличить такие его

показатели, как сорбционная ёмкость, пористость, удельная поверхность и т.д.

При кислотной активации происходит перестройка кристаллической решётки сорбента, вследствие чего в решётке образуются пустоты. Затем при взаимодействии сорбента с минеральными кислотами катион водорода обменивается с ионами глинистого вещества (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) путём обменной адсорбции.

Основные параметры кислотной активации, такие как природа и концентрация кислоты, температура и время активации, соотношение глина / раствор кислоты изменяют в зависимости от дальнейшего использования целевого продукта. Процесс промывания глины от избытка кислот происходит долговременно, поэтому оптимальную концентрацию кислоты рассчитывают заранее. Предпочтительнее использовать разбавленные кислоты.

Одним из недостатков данного метода является процесс удаление большого количества оксида алюминия из матрицы сорбентов, за счет их обменной активности. В результате чего происходит уменьшение активности и стабильности сорбентов. Так же отмечают ухудшение механической прочности сорбентов после их активации кислотой.

При действии щелочи на глинистые минералы происходит образование силиката и алюмината натрия, с изменением физико-химических и механических свойств. В сильнощелочной среде, происходит образование кристаллического алюмосиликата.

Часто используемым методом является метод пилларирования, который заключается в замене междузельных катионов природной формы монтмориллонита на полигидроксосоединения катионов металлов. Полигидроксосоединения металлов получают путем гидролиза растворов солей металлов с растворами гидроксида или карбоната натрия, с дальнейшим старением интеркалирующих растворов. Интеркалирующий раствор смешивают с глинистой суспензией, где происходит замена

обменных катионов глины на полигидроксосоединения металлов. Полученные интеркалированные сорбенты отмывают от избытка соли анионов, сушат при комнатной температуре, и подвергают термической обработке, которая вызывает обезвоживание и дегидроксилирование глины и формирование слоистой-столбчатой структуры глины

Адсорбция это обратимый и самопроизвольный процесс. Обратным процессом адсорбции является десорбция, которая характеризуется удалением адсорбированных молекул с поверхности адсорбента. С течением времени скорость адсорбции уменьшается, а скорость десорбции наоборот возрастает. Данный процесс происходит до тех пор, пока не наступит адсорбционное равновесие, когда обе скорости становятся одинаковыми.

Для процесса адсорбции энергия Гиббса ΔG и значение энтальпии ΔS имеют отрицательные значения $\Delta G < 0$, $\Delta S < 0$. При протекании адсорбции происходит переход адсорбированных частиц из газовой, жидкой фазы на поверхность жидкой или твёрдой фазы. Из данного утверждения следует вывод, что при увеличении температуры энергия Гиббса системы возрастает, и при некоторой температуре T наступает равновесие. В это время скорость адсорбции и десорбции одинаковы. При этом $\Delta G = 0$ и $T \cdot \Delta S = \Delta H$.

Положительные значения ΔH и отрицательные ΔG , уменьшающиеся с ростом температуры, свидетельствуют о том, что процесс сорбции тяжёлых металлов на природной глине носит эндотермический характер и более предпочтителен при повышенных температурах. Константа адсорбционного равновесия в уравнении Лэнгмюра K_p характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше константа адсорбционного равновесия. Но при значительном увеличении температуры ΔH имеют отрицательное значение, что характерно для экзотермического протекания процесса.

МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе исследовались следующие сорбенты, полученные на основе природного бентонита:

- Обр. 1 – природный бентонит Саригюхского месторождения (Иждеванский район), Республика Армения;
- Обр.1_ГО – исходный бентонит, гранулированный методом экструзии глиняного «теста» и отожжённый при 550°C, в инертной атмосфере аргона;
- Обр. Fe_МБГО – исходный бентонит, модифицированный полигидроксокатаионами железа (III) по методу «соосаждения», гранулированный методом вихревой накатки и отожжённый при 550°C, в инертной атмосфере аргона;
- Обр. Al_МБГО – исходный бентонит, модифицированный полигидроксокатаионами алюминия по методу «соосаждения», гранулированный методом вихревой накатки и отожжённый при 550°C, в инертной атмосфере аргона.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбенты на основе природного бентонита являются алюмосиликатами. Увеличение концентрации модифицирующего компонента приводит к повышению концентрации соответствующего элемента в образце бентонита. Это повышение происходит в результате замещения обменных катионов глины.

Элемент	Содержание элементов, мас. %			
	Обр. 1	Обр. 1_ГО	Обр. Fe_МБГО	Обр. Al_МБГО
Si	49.0	43.0	22.1	46.0
Fe	24.8	31.2	68.4	27.9
Ca	9.3	8.2	1.1	3.3
Al	7.6	7.7	4.5	13.0
K	5.1	4.3	1.8	4.9
Ti	2.4	2.3	1.0	2.3
Zr	0.6	0.8	0.4	0.8
другие	1.2	2.6	0.8	1.8

Таблица 1 – Химический состав сорбентов

В результате модифицирования бентонита полигидроксокатаионами железа(III) и алюминия происходит увеличение площади удельной поверхности за счёт образования первичных щелевидных микропор и формирование слоистой столбчатой структуры.

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.

Образец	Площадь удельной поверхности $S_{уд}$, м ² /г	Объём 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
Обр. 1	51	0.061	9	21	21	49
Обр. 1_О	37	0.092	6	16	23	55
Обр. Al_МБО	67	0.112	21	43	20	16
Обр. Fe_МБО	104	0.114	21	42	21	16

Таблица 2 – Характеристики пористой структуры сорбентов на основе бентонита

При изучении термодинамических характеристик процесса адсорбции можно сделать следующие выводы: $\Delta G < 0$ это свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса адсорбции, значение энтальпии (ΔH), также имеет отрицательное значение, что говорит о протекании экзотермического процесса сорбции (процесс с выделением тепла).

Абсолютные значения ΔH незначительно отличаются друг от друга и могут зависеть от природы металла и от сорбента. Теплота адсорбции для всех образцов сорбентов находится в интервале характерном для физической адсорбции. При физической адсорбции возникают ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента. Поведение структурной (энтропийной) составляющей адсорбции является специфическим. Чаще всего на твердых сорбентах значение $T\Delta S$ – отрицательное, это связано с упорядочением ионов сорбтива на поверхности сорбента. Для исследуемых сорбентов во всех случаях изменения структурной составляющей связаны с её положительными значениями ($T\Delta S > 0$). Это может быть обусловлено «разрыхляемостью» поверхностных слоев в порах сорбента, т.е. при взаимодействии ионов металлов с активными участками поверхности происходит разупорядоченность диполей воды. В практике такие эффекты встречаются довольно редко. В отличие от сорбентов с твердым каркасом, слоистая структура бентонита может самопроизвольно расширяться и сжиматься (под действием тех или иных факторов), а также могут происходить сдвиги активных участков контактирующих слоев.

ВЫВОДЫ

1. Изучены физико-химические свойства природного бентонита и сорбентов на его основе. Установлено, что сорбенты на основе природного бентонита являются алюмосиликатами. Увеличение концентрации модифицирующего компонента приводит к повышению концентрации соответствующего элемента в образце бентонита.

2. Установлено, что модифицированные сорбенты на основе природного бентонита являются мелкопористыми (наноструктурными) объектами с преобладанием пор размером 1.5–4.0 нм.

3. При изучении термодинамических характеристик процесса, показано, что процесс протекания адсорбции является самопроизвольным, так как значения энергии Гиббса (ΔG) являются отрицательными величинами. Значение энтальпии (ΔH) имеет положительное значение, что говорит о протекании эндотермического процесса (процесс с поглощением тепла). Для исследуемых сорбентов во всех случаях изменения структурной составляющей (энтропии) связаны с её положительными значениями ($T\Delta S > 0$). Это может быть обусловлено «разрыхляемостью» поверхностных слоев в порах сорбента.