

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

**СОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ
ПРИРОДНОГО БЕНТОНИТА**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА

студентки 2 курса 251 группы
направления 04.04.01 «Химия»

Института химии

Никитиной Натальи Владимировны

Научный руководитель

профессор, д.х.н.


 14.06.18

И.А. Казаринов

подпись, дата

Зав. кафедрой

профессор, д.х.н.

 14.06.18

И.А. Казаринов

подпись, дата

Саратов 2018

ВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. С развитием современной науки и техники, которое приводит к увеличению промышленного производства, соответственно увеличивается количество отходов, выбрасываемых в окружающую среду в виде сточных вод. Как показывают литературные данные, в составе природных и сточных вод встречаются именно токсичные соединения, негативно влияющие на здоровье живых организмов. Все чаще в природных сточных водах встречаются ионы тяжёлых металлов, таких как Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , а также органические соединения [1]. Эти загрязнения являются неотделимой частью промышленного производства, таких как металлургическая, горнодобывающая, электронная, текстильная и другие.

Основными методами очистки сточных вод являются физический, химический и биологический. К важнейшим методам относятся: ионный обмен, адсорбция, коагуляция, выпаривание. С экономической точки зрения наиболее целесообразным является адсорбционный метод. Наиболее известными сорбентами являются активированный уголь, синтетические ионообменники, полимерные материалы и др. Но учитывая их дороговизну, возникает необходимость поиска дешёвых природных минеральных сорбентов. В их числе значительное место занимают глинистые минералы. Исследования этих минеральных алюмосиликатов показали, что большое число активных сильных кислотных и основных центров на поверхности глины и цеолитов позволяют их использовать в качестве сорбентов как неорганических, так и органических соединений. Повышение адсорбционных характеристик природных алюмосиликатов возможно путём ионного обмена, обработкой их кислотами, щелочами и солями различных металлов, которые приводят к увеличению концентрации кислотных и основных центров, изменение энергии переноса заряда, облегчению электронных переходов и подвижности ионов. При сравнении адсорбционной активности по отношению к органическим соединениям бентонитовые глины имеют

преимущество перед цеолитами из-за большого межплоскостного расстояния, куда легко проникают длинноцепочечные органические соединения.

Целью работы является изучение физико-химических характеристик и сорбционной способности модифицированных сорбентов на основе бентонита по отношению к органическим реагентам.

Задачи исследования:

- получение сорбентов на основе природного бентонита, модифицированного полигидроксокатаионами железа и алюминия, методом «соосаждения»;
- изучение физико-химических свойств природного бентонита и модифицированных на его основе сорбентов;
- изучение сорбционной способности сорбентов по отношению к органическим реагентам.

Объекты исследования:

Природный бентонит Саригюхского месторождения (Республика Армения); исходный бентонит, гранулированный методом вихревой накатки и отожжённый при 550°C, в инертной атмосфере аргона; исходный бентонит, модифицированный полигидроксокатаионами железа(III) и алюминия по методу «соосаждения», гранулированный методом вихревой накатки и отожжённый при температуре 550°C в инертной атмосфере аргона.

В работе были использованы следующие органические соединения: метиленовый голубой (ГОСТ 5801-53), относящийся к классу хинониминовых красителей, «чда»; конго красный (ГОСТ 1346-41), относящийся к классу азокрасителей, «чда»; кислотный хром тёмно-синий «чда»; крезоловый красный «чда»; метиловый оранжевый «чда»; эриохром чёрный Т «чда».

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. Указаны некоторые физико-химические свойства глинистых минералов. Была представлена классификация органических красителей и их характеристики. Анализировались сорбционные характеристики модифицированных сорбентов на основе природного бентонита по отношению к органическим реагентам, которые зависят от свойств кристаллической поверхности бентонитовых глин и их активных центров.

Во второй главе представлены объекты исследования. Модифицирование бентонита проводилось методом «соосаждения». Описываются методики анализа и физико-химических измерений, где рассматривается химический состав образцов, изучаются структурные характеристики, так же приводится спектроскопическое исследование в инфракрасной области и методика сорбционного эксперимента.

В третьей главе представлены основные результаты эксперимента.

Модифицирование бентонита приводит к существенному увеличению площади удельной поверхности сорбентов. Наибольшее увеличение площади удельной поверхности наблюдается для железомодифицированных образцов, площадь удельной поверхности достигает $104 \text{ м}^2/\text{г}$.

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 отождённых при 550°C [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-МБО	67	0.112	21	43	20	16
Образец Fe-МБО	104	0.114	21	42	21	16

В ИК-спектрах исходного бентонита и модифицированного наблюдается весь набор полос поглощения, характерный для структуры монтмориллонита.

В качестве тестирующих ионов при изучении сорбции модифицированными сорбентами на основе бентонита были выбраны следующие органические соединения: «метиленовый голубой», относящийся к классу хинониминных красителей; «конго красный», относящийся к классу азокрасителей; «кислотный хром тёмно-синий»; крезоловый красный; метиловый оранжевый; эриохром чёрный Т. Данные по кинетике сорбции этих органических реагентов на исследуемых сорбентах приведены на примере раствора крезолово-красного (рисунок 2).

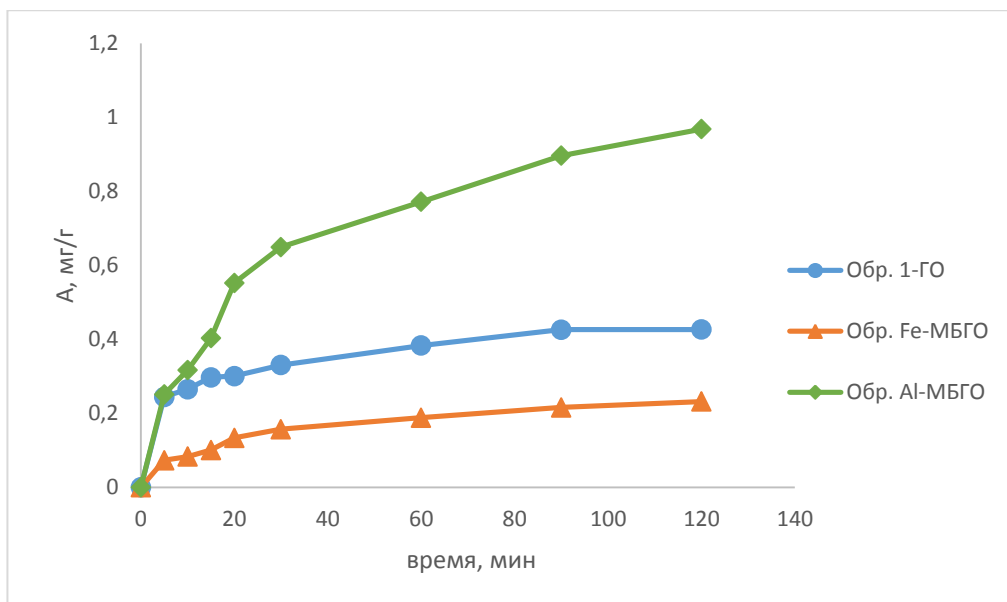


Рисунок 2 - Кинетические кривые поглощения раствора крезолово-красный в нейтральной среде на сорбентах 1-ГО, Fe-МБГО и Al-МБГО.

Из полученных данных следует, что насыщение поверхности исследуемых сорбентов органическими растворами происходит в течение 2-х часов. Поэтому в дальнейшем, при снятии изотерм сорбции время установления сорбционного равновесия составляло 2 часа. Данные по сорбции тестируемых органических реагентов на исследуемых сорбентах приведены на примере раствора крезолово-красный (рисунок 3).

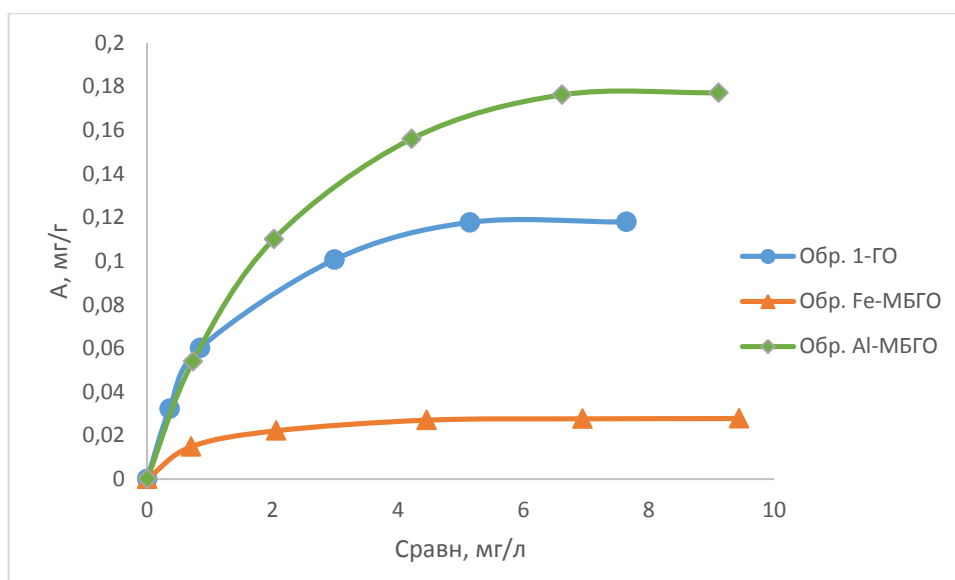


Рисунок 3 - Изотермы адсорбции в нейтральной среде раствора крезолово-красный на сорбентах 1-ГО, Fe-МБГО и Al-МБГО.

На основе полученных рисунков можно сделать вывод, что изотермы сорбции относятся L-типу, т.е. к изотермам типа Ленгмюра. Уравнение изотермы сорбции Ленгмюра выведено на основе молекулярно-кинетической теории и представлений о мономолекулярном характере процесса сорбции; в применении к растворам оно имеет вид уравнения (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_{∞} – предельная величина сорбции.

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

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

На рисунке 3 приведены изотермы сорбции раствора крезолово-красный в нейтральной среде, полученные на сорбентах на основе бентонита в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра.

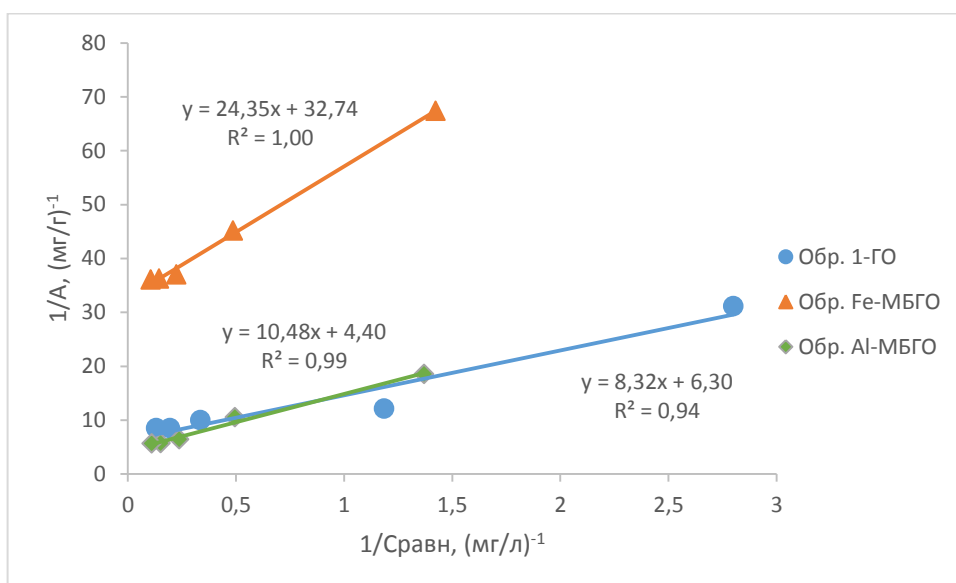


Рисунок 3 – Изотермы сорбции в нейтральной среде раствора

крезолово-красный, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра, для исследуемых сорбентов: 1-ГО, Fe-МБГО и Al-МБГО.

Обработка полученных изотерм сорбции в соответствии с уравнением Ленгмюра в обратных координатах по уравнению позволила оценить величину предельной сорбционной ёмкости исследуемых сорбентов. В таблице 2 приведена величина предельной адсорбции растворов органических соединений на сорбентах.

Таблица 2 – Значения величин предельной сорбции для тестируемых растворов органических соединений на исследуемых сорбентах

Исследуемый раствор	Величина предельной адсорбции, мг/г		
	Обр. 1-ГО	Обр. Fe-МБГО	Обр. Al-МБГО
конго-красный	0,063	0,084	0,304
метиленовый голубой	0,203	0,189	1,453
крезолово-красный	0,159	0,031	0,227
метиловый-оранжевый	0,023	0,051	0,161
хром тёмно-синий	0,097	0,052	0,307
эриохром чёрный Т	0,070	0,086	0,083

Из полученных данных следует, что однозначную зависимость между исследуемыми сорбентами и их способностью обесцвечивать органические красители проследить трудно. В результате всех экспериментов происходило обесцвечивание цветных растворов, что уже говорит об уменьшении их концентрации. Если же сравнивать количественные значения величин адсорбции, то следует заметить, что лучше всех адсорбирует цветные растворы алюминий модифицированные образцы.

Известно, что термообработка модифицированных бентонитов приводит к образованию жесткой слоисто-столбчатой структуры с наличием щелевидных микропор, которые недоступны для адсорбции крупных ассоциатов многих органических красителей.

Еще одним фактором, влияющим на сорбционную способность модифицированных сорбентов, является тип органического красителя. Поскольку при модифицировании глин полигидроксокатионами алюминия и железа изменяется знак заряда поверхности, то полученные материалы перспективны для извлечения из воды веществ анионного типа, в том числе и органических красителей. Использование бентонитов при очистке сточных вод от кислотных красителей является неэффективным, поскольку органические анионы адсорбируются только на положительно заряженных боковых гранях бентонитов.

Выводы

1. Получены образцы гранулированных наносорбентов на основе бентонита, модифицированные полигидроксокатионами железа и алюминия, методом «соосаждения».

2. Изучены физико-химические свойства природного бентонита и сорбентов на его основе. Установлено, что модифицирование бентонита полигидроксокатионами железа и алюминия приводит к изменению их химического состава и сорбционных свойств. Происходит увеличение общей площади удельной поверхности (до $104 \text{ м}^2/\text{г}$), что объясняет повышение сорбции анионов и катионов на модифицированных сорбентах. При модифицировании бентонита наблюдается уменьшение 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.

3. Изучена сорбционная способность сорбентов по отношению к органическим реагентам. Установлено, что величина предельной адсорбции образцов модифицированных полигидроксокатионами зависит от природы исследуемых органических реагентов, Наибольшая величина предельной адсорбции наблюдается для органических реагентов катионного типа.

Список использованных источников

1. Шакирова, В.В. Новый сорбент для очистки сточных вод от токсикантов органического и неорганического происхождения / В.В. Шакирова, Е.В. Пакалова, А.В. Типишова // Научный потенциал регионов на службу модернизации. Астрахань : АИСИ. 2012. № 2 (3). С. 61–64.
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 :ВолГТУ, 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.