

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**Термодинамика и кинетика адсорбции неорганических и органических
ионов сорбентами на основе модифицированного природного бентонита**

АВТОРЕФЕРАТ ДИПЛОМНОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы

направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Ламиховой Анны Павловны

Научный руководитель
д.х.н., профессор

дата, подпись

И.А. Казаринов

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

дата, подпись

И.А. Казаринов

Саратов 2020

Введение

В настоящее время очистка промышленных сточных вод является актуальной экологической проблемой. Она существует во всех регионах России, в том числе и в Саратовской области. Несмотря на все меры и методы, применяемые для очистки сточных вод, загрязняющие вещества продолжают поступать в водные объекты. Наиболее токсичными являются тяжёлые металлы и органические вещества.

Тяжёлые металлы относят к экотоксикантам, имеющим приоритетное значение по степени опасности для окружающей среды и здоровья человека. Скорость негативного воздействия и интенсивность влияния тяжёлых металлов на объекты окружающей среды уже не соответствует пределам биологической приспособляемости живых организмов к изменениям среды обитания. Возникает угроза здоровью человека, поэтому необходимо разрабатывать способы уменьшения концентрации экотоксикантов в различных природных объектах.

Промышленные сточные воды, вырабатываемые текстильной, бумажной и полиграфической промышленностью содержат высокую концентрацию цветных токсичных органических соединений. В процессе крашения в воду сбрасывается большое количество остаточных токсичных красителей. Воздействие загрязнённых сточных вод губительно для растений и микроорганизмов, поэтому они не могут сбрасываться в окружающую среду без предварительной очистки. Даже если они не токсичны, они мешают проникновению света и, следовательно, снижают эффективность фотосинтеза у водных растений.

Среди всех известных методов обработки адсорбция является одним из наиболее распространенных способов для удаления загрязнений из воды. Адсорбция - это одна из самых простых и эффективных стратегий очистки промышленных стоков, а также ценная технология для защиты природы. Растущее число публикаций по адсорбции токсичных соединений модифицированными бентонитами демонстрирует, что в последнее время

наблюдается интерес к синтезу новых недорогих адсорбентов, используемых при обработке воды.

Одним из перспективных путей создания новых типов сорбентов с заданными свойствами на основе бентонита является введение в их структуру соединений различной природы, в частности, полигидроксокатионов алюминия и железа, которые, влияя определенным образом на организацию матрицы, улучшают её структурно-сорбционные свойства.

Целью работы является изучение физико-химических свойств и термодинамических характеристик сорбентов на основе природного бентонита, модифицированного полигидроксокатионами металлов, для повышения их адсорбционной способности по отношению к катионам тяжёлых металлов, кислородсодержащим анионам и органическим красителям.

Объем и структура работы:

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка используемых источников, техники безопасности и приложения. Работа изложена на 46 страницах, содержит 18 иллюстраций и 5 таблиц.

Основное содержание работы:

Введение содержит обоснование актуальности темы, цели и задачи 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 катионам тяжелых металлов и органическим реагентам. Описаны последствия загрязнения тяжелыми металлами сточных вод. Рассмотрена термодинамика адсорбции.

Во второй главе представлены объекты исследования. Описываются методика получения модифицированных сорбентов методом «соосаждения», методики анализа и физико-химических измерений, где рассматривается химический состав образцов, изучаются структурные характеристики. Описаны методики сорбционного эксперимента.

В третьей главе представлены основные результаты эксперимента.

Изучение химического состава модифицированных сорбентов подтверждает, что 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.

Результат изучения пористой структуры сорбентов показывает, что модифицирование бентонита приводит к увеличению числа микро- и мезопор и к уменьшению числа макропор в сравнении с исходным бентонитом. Большая часть пор всех модифицированных образцов приходится на поры размером 1.5-4.0 нм (более 60%). В обоих случаях с увеличением концентрации модифицирующего элемента в образце происходит увеличение удельной поверхности.

Из полученных данных по исследованию кинетики модифицированных сорбентов по отношению к тяжелым металлам следует, что насыщение поверхности исследуемых сорбентов исследуемыми растворами происходит в течение 2-х часов. Поэтому в дальнейшем, при снятии изотерм адсорбции время установления адсорбционного равновесия составляло 2 часа.

Данные по кинетике сорбции представлены на примере катиона никеля (II) (рис. 1).

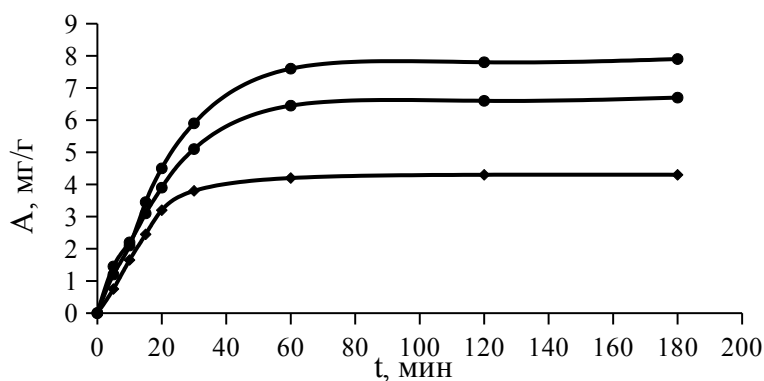


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции катионов никеля(II) в нейтральной среде на сорбентах: 1 – обр. 2-ГО; 2 – обр. Fe-ГО; 3 – обр. Al-ГО.

Изучение термодинамики сорбции представлено на примере сорбции катиона никеля (II) на Al-ГО при различных температурах (рис. 2).

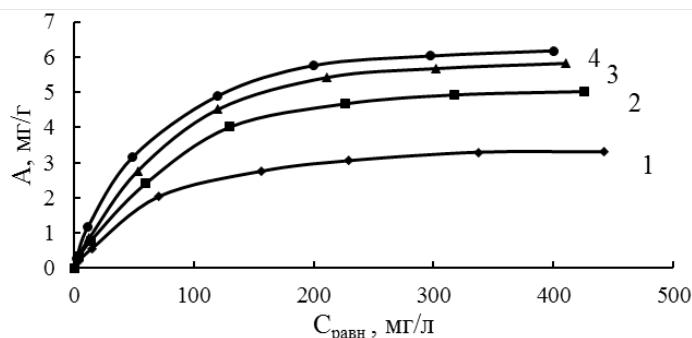


Рис. 2. Изотермы адсорбции катионов никеля(II) на обр. Al-ГО при различных температурах: 1 –294 К; 2 – 308 К; 3 – 318 К; 4 –328 К.

Как видно из приведенных рисунков, полученные изотермы сорбции можно отнести к изотермам типа Ленгмюра (L-типа). 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 (2):

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

где A_{∞} – предельная мономолекулярная адсорбция, мг/г;

C_p – равновесная концентрация, мг/л;

K – константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию сорбции, л/моль.

Константы сорбции и ёмкость сорбента A_{∞} рассчитывают графическим путем с использованием уравнения Ленгмюра в линейной форме (3):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C_p} \quad (3)$$

Обработка полученных изотерм сорбции в соответствии с уравнением Ленгмюра в обратных координатах, проводят с помощью формулы (3).

Результаты обработки изотермы сорбции катиона никеля (II) представлены на рис.3.

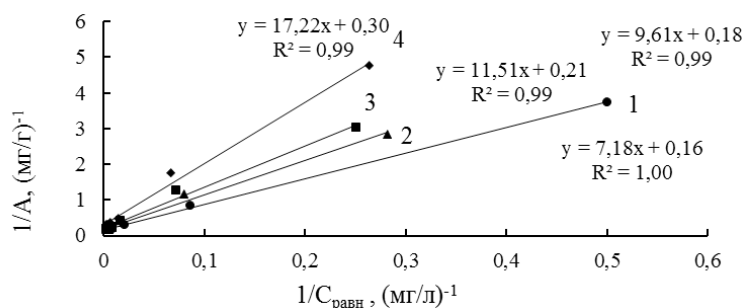


Рис. 3. - Изотермы адсорбции катионов никеля(II), представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра, на обр. Al-ГО: 1 – 328 К; 2 – 318 К; 3 – 308 К; 4 – 294 К.

В таблице 1 представлены результаты расчета термодинамических характеристик адсорбции.

Таблица 1 – Значения термодинамических характеристик процесса адсорбции катионов никеля(II)

Ион	Образец	T, К	K	A_{∞} , мг/г	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
Ni ²⁺	обр. 2-ГО	292	474±24	2,6±0,1	-15±1	32±2	159±8
		308	829±41	3,2±0,2	-17±1		
		318	1404±70	3,6±0,2	-19±1		
	обр. Al-ГО	294	1022±51	3,3±0,2	-17±1	5,1±0,3	75±4
		308	1076±54	4,8±0,2	-18±1		
		318	1118±56	5,6±0,3	-19±1		
		328	1296±65	6,2±0,3	-20±1		
	обр. Fe-ГО	294	1079±54	4,2±0,2	-17±1	4,9±0,2	75±4
		308	1110±56	4,8±0,2	-18±1		
		318	1271±64	5,3±0,3	-19±1		
		328	1306±65	5,6±0,3	-20±1		

Как следует из величины ΔG с повышением температуры прочность связи сорбент-сорбат возрастает. Невысокие значения тепловых эффектов ΔH свидетельствуют о физической адсорбции ионов на монтмориллоните. Вместе с тем, при анализе энтропийной составляющей адсорбции обнаружено необычное изменение структурной составляющей на сорбентах, которое связана во всех случаях с положительными значениями ($T\Delta S > 0$). Такие изменения могут быть обусловлены подвижностью поверхностных слоев адсорбента и дегидратацией ионов адсорбтива в межслоевом пространстве.

Данные по кинетике сорбции органических реагентов на исследуемых сорбентах приведены на примере раствора метиленовой голубой (рис. 4).

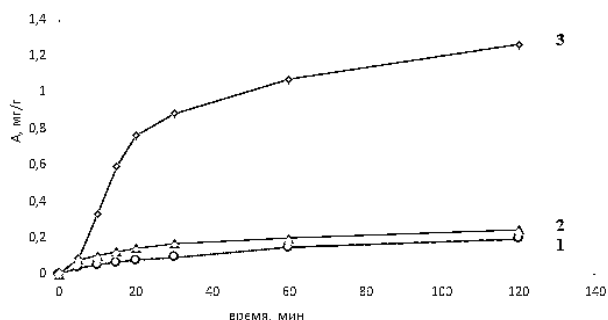


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции метиленовой голубой из раствора в нейтральной среде на сорбентах: 1 – 1-ГО, 2 – Fe-МБГО, 3 – Al-МБГО.

На рис. 5 (1) представлена изотерма сорбции метиленовой голубой на исследуемых сорбентах. Полученная изотерма аппроксимируется уравнением типа Ленгмюра. Обработка полученной изотермы сорбции в соответствии с уравнением Ленгмюра в обратных координатах, представлена на рис. 5 (2).

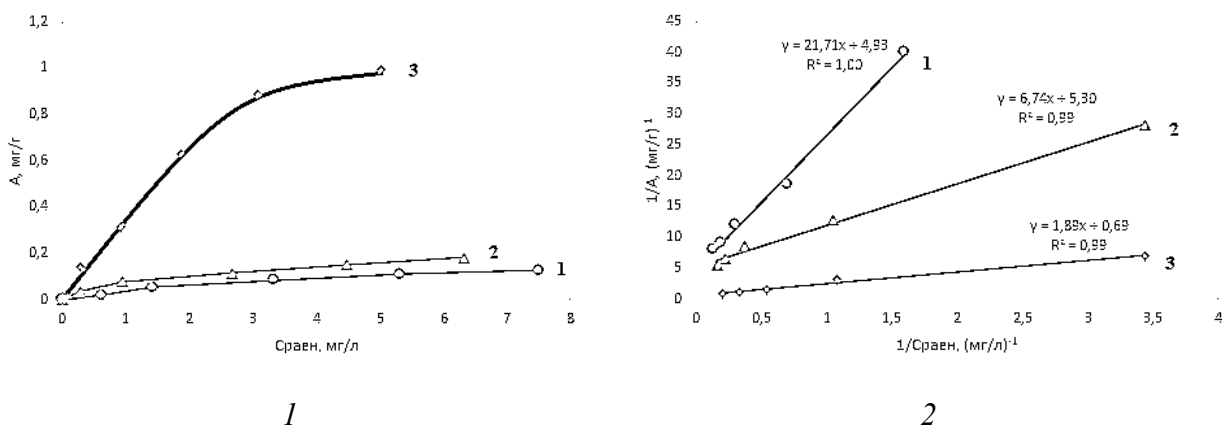


Рис. 16. Изотермы адсорбции метиленовой голубой в нейтральной среде из раствора на сорбентах: 1 – 1-ГО, 2 – Fe-МБГО и 3 – Al-МБГО (1); изотермы сорбции метиленовой голубой в нейтральной среде из раствора, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра, на сорбентах: 1 – 1-ГО, 2 – Fe-МБГО и 3 – Al-МБГО (2).

Обработка полученных изотерм сорбции позволила оценить величину предельной сорбционной ёмкости исследуемых сорбентов. В табл. 2 приведена

величина предельной адсорбции органических соединений на исследуемых сорбентах.

Таблица 2 – Значения величин предельной адсорбции для органических соединений на исследуемых сорбентах

Исследуемый раствор	Величина предельной адсорбции, мг/г		
	Образец 1-ГО	Образец Fe-МБГО	Образец Al-МБГО
конго-красный	0.063	0.084	0.304
метиленовый голубой	0.203	0.189	1.453
крезоловый красный	0.159	0.031	0.227
метиленовый оранжевый	0.023	0.051	0.161
кислотный хром тёмно-синий	0.097	0.052	0.307
Эриохром чёрный Т	0.070	0.086	0.083

Термообработка модифицированных бентонитов приводит к образованию жёсткой слоисто-столбчатой структуры с наличием щелевидных микропор, которые недоступны для адсорбции крупных ассоциатов многих органических красителей, поэтому трудно однозначно оценить сорбционную способность исследуемых образцов. Поскольку при модифицировании глин полигидроксокаатионами алюминия и железа(III) изменяется знак заряда поверхности, то наибольшая величина предельной адсорбции наблюдается для органических реагентов катионного типа (метиленовый голубой).

Использование модифицированных бентонитов при очистке сточных вод от анионных красителей (конго-красный, кислотный хром тёмно-синий, эриохром чёрный Т, метиленовый оранжевый, крезоловый красный) является менее эффективным, поскольку органические анионы адсорбируются только на положительно заряженных боковых гранях бентонитов. Следует отметить, что наибольшую сорбционную активность проявляют Al-модифицированные образцы сорбентов.

Выводы

1. Изучены физико-химические и сорбционные свойства природного бентонита и модифицированных сорбентов на его основе.

2. Установлено, что модифицированные сорбенты на основе природного бентонита являются мелкопористыми объектами с преобладанием пор размером 1.5–4.0 нм; величина удельной площади поверхности полученных сорбентов составляет 51–104 м²/г.

3. Показано, что модифицирование бентонита полигидроксокатионами железа(III) и алюминия по методу «соосаждения» приводит к существенному увеличению адсорбционной ёмкости полученных сорбентов по отношению к катионам никеля(II) и арсенат-анионам.

4. Изучение термодинамики процесса адсорбции катионов никеля(II) и арсенат-анионов сорбентами на основе природного бентонита показало, что процесс адсорбции протекает с поглощением тепла и возрастанием энтропии.

Эндотермический характер процесса адсорбции катионов никеля(II) и арсенат-анионов сорбентами на основе природного бентонита свидетельствует о том, что основным механизмом процесса адсорбции является ионный обмен. Дополнительная энергия в этом случае расходуется на дегидратацию катионов металлов. Помимо ионного обмена, при адсорбции анионов характерна химическая сорбция, которую обычно связывают с предполагаемым наличием AlOH-групп на поверхности глинистых минералов.

Положительная величина изменения энтропии в ходе процесса адсорбции обусловлена «разрыхляемостью» поверхностных слоёв в порах сорбента при взаимодействии обменных катионов металлов с активными участками поверхности сорбента.

5. Установлено, что величина предельной адсорбции образцов модифицированных полигидроксокатионами зависит от природы исследуемых органических красителей (анионные красители: конго-красный, кислотный хром тёмно-синий, эриохром чёрный Т, метиленовый оранжевый, крезоловый красный; катионный краситель: метиленовый голубой). Наибольшая величина предельной адсорбции наблюдается для метиленового голубого, который принадлежит к классу органических красителей катионного типа.