НикитинаНадеждаВладимировнаФизикохимическиесвойствасорбентовнаосновеприродногобентонитамодифицированногополигидроксокатионамиметалловдиссертациякандидатаХимическихнаукНикитинаНадеждаВладимировнаМестозащитыФГБОУВОСаратовскийнациональныйисследовательскийгосударственныйуниверситетимениНГЧернышевского

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

*На правах рукописи*

**Никитина Надежда Владимировна**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО БЕНТОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИГИДРОКСОКАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

02.00.04 - физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Казаринов Иван Алексеевич

Саратов 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11

1. [Общие сведения о глинистых минералах 11](#bookmark1)
2. [Структура бентонитовых глин 12](#bookmark2)
3. [Сорбционная способность бентонитовых глин 17](#bookmark3)
4. [Механизмы сорбционных процессов, протекающих на бентонитовых глинах 20](#bookmark4)
5. Основные методы активации и модифицирования бентонитовых глин..25

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1 31

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 32

1. [Объекты исследования 32](#bookmark13)
2. Методы получения модифицированных сорбентов на основе бентонита.33
3. [Получение модифицированных сорбентов методом «золь-гель» 34](#bookmark16)
4. Получение модифицированных сорбентов методом «соосаждения»...35
5. [Получение гранулированных образцов сорбентов 36](#bookmark17)
6. [Метод экструзии глиняного «теста» 36](#bookmark18)
7. [Метод вихревой накатки 36](#bookmark19)
	1. [Методы исследования 37](#bookmark20)
		1. [Анализ элементного состава исследуемых образцов 37](#bookmark21)
		2. [Рентгенофазовый анализ 38](#bookmark22)
		3. Определение структурных характеристик исследуемых образцов 38
		4. Определение гранулометрического состава исследуемых образцов...39
		5. [Спектроскопические исследования в инфракрасной области 39](#bookmark25)
		6. [Методика адсорбционного эксперимента 39](#bookmark26)
			1. [Методика изучения кинетики адсорбции тестируемых ионов 39](#bookmark27)
			2. [Методика изучения адсорбции тестируемых ионов в статических условиях 40](#bookmark28)
			3. [Методика изучения адсорбции тестируемых ионов в динамических условиях 42](#bookmark30)
		7. [Определение насыпной плотности сорбентов 43](#bookmark32)
		8. Определение химической и механической стойкости гранул сорбентов 44
		9. Методика изучения термодинамики процесса адсорбции катионов

никеля(ІІ) на исследуемых сорбентах 45

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО

ПОЛИГИДРОКСОКАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ПО МЕТОДУ «ЗОЛЬ- ГЕЛЬ» 47

1. [Элементный состав модифицированных сорбентов по методу «золь- гель» 47](#bookmark34)
2. [Минералогический состав модифицированных сорбентов по методу «золь-гель» 48](#bookmark35)
3. [Пористая структура модифицированных сорбентов по методу «золь- гель» 50](#bookmark36)
4. Адсорбционные характеристики сорбентов, модифицированных по

[методу «золь-гель» 52](#bookmark38)

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 57

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО

ПОЛИГИДРОКСОКАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ПО МЕТОДУ «СООСАЖДЕНИЯ» 58

* 1. Сравнительное изучение физико-химических свойств бентонитов различных месторождений 60
	2. [Влияние количества модифицирующего компонента на величину удельной площади поверхности сорбентов 63](#bookmark40)
	3. [Элементный состав сорбентов, модифицированных по методу «соосаждения» 65](#bookmark41)
	4. [Минералогический состав сорбентов, модифицированных по методу «соосаждения» 66](#bookmark42)
	5. [ИК-спектральный анализ исследуемых сорбентов 67](#bookmark44)
	6. [Пористая структура сорбентов, модифицированных по методу «соосаждения» 70](#bookmark45)
	7. [Гранулометрический состав исследуемых сорбентов 72](#bookmark46)
	8. [Адсорбционные характеристики сорбентов, модифицированных по методу «соосаждения» 74](#bookmark47)
		1. [Исследование адсорбционного процесса на модифицированных сорбентах 74](#bookmark49)
		2. Изотермы адсорбции катионов металлов и кислородсодержащих анионов на исследуемых модифицированных сорбентах 77
	9. [Определение адсорбционной способности сорбентов в динамических условиях 92](#bookmark50)
	10. Термодинамика процесса адсорбции катионов никеля(ІІ) на исследуемых сорбентах 95
	11. Установление механизма адсорбции на исследуемых сорбентах 101

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 104

ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗРАБОТАННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО БЕНТОНИТА В СРАВНЕНИИ С ОТЕЧЕСТВЕННЫМИ И ЗАРУБЕЖНЫМИ ОБРАЗЦАМИ 107

1. [Элементный состав исследуемых сорбентов 107](#bookmark53)
2. Адсорбционные характеристики исследуемых сорбентов 108

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5 111

[ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ 113](#bookmark54)

1. Технологическая схема получения гранулированных сорбентов 113
2. [Оценка химической и механической стойкости гранулированных сорбентов 116](#bookmark55)
3. Определение насыпной плотности гранулированных сорбентов 117

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6 117

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 119

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОМ ЛИТЕРАТУРЫ 122

Приложение 1. Изменение концентрации перманганат-ионов в процессе

адсорбции сорбентами, модифицированными по методу «золь-гель» 131

Приложение 2. Изменение концентрации перманганат-ионов в процессе адсорбции сорбентами, модифицированными по методу «соосаждения»...135

Приложение 3. Результаты динамических испытаний 144

Приложение 4. Результаты исследования термодинамики процесса

адсорбции 145

Приложение 5. Изменение концентрации катионов никеля(ІІ) в процессе

адсорбции для отечественных и зарубежных сорбентов аналогов 148

Приложение 6. Акт о внедрении результатов кандидатской диссертационной

работы в ООО НПП «ЛИССКОН» 151

Приложение 7. Акт о внедрении результатов кандидатской диссертационной работы в ООО «СОРБИТЕХ» 153

ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Развитие современной науки и техники приводит к увеличению промышленного производства, в результате чего соответственно увеличивается количество отходов, выбрасываемых в окружающую среду в виде сточных вод. В роли загрязнителей могут выступать как катионы тяжёлых металлов, так и различные анионы солей. Во всех природных водах присутствуют карбонат-ионы (растворённый углекислый газ). Фосфат-, галогенид-, сульфат-ионы поступают в ходе естественных биохимических процессов, тогда как присутствие токсичных анионов мышьяка, селена, хрома и многих других элементов обусловлено в основном антропогенным фактором. В связи с этим очевидна актуальность данного исследования, направленного на разработку эффективных сорбентов для очистки питьевой воды и промышленных стоков различного происхождения от токсичных катионов и анионов, включая мышьяксодержащие.

Методов для очистки водных объектов различного назначения существует много, но наиболее эффективными и чаще используемыми являются адсорбционные методы. Достоинством этих методов является высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько загрязняющих веществ. Эффективность адсорбционной очистки достигает порядка 90% и зависит от химической природы сорбента, величины сорбционной поверхности и её доступности, от химического строения вещества и химической формы его нахождения в водной среде.

В качестве сорбентов могут выступать различные материалы, но с экономической точки зрения наиболее целесообразно использовать природные глинистые минералы и алюмосиликаты. Особое место в ряде природных алюмосиликатов занимают бентониты, которые являются дешёвыми и экологически чистыми материалами.

**Целью** работы является разработка способов химического модифицирования сорбентов на основе природного бентонита для повышения их адсорбционной способности по отношению к катионам тяжёлых металлов и кислородсодержащим анионам, а также изучение физико-химических свойств полученных сорбентов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. получение эффективных сорбентов на основе природного бентонита, модифицированного полигидроксокатионами металлов методами «золь-гель» и «соосаждения»;
2. изучение структуры и физико-химических характеристик природного бентонита и модифицированных сорбентов на его основе;
3. исследование адсорбционной способности полученных сорбентов по отношению к катионам металлов и кислородсодержащим анионам;
4. установление механизма протекания адсорбции на исследуемых сорбентах;
5. оценка эффективности адсорбционных свойств разработанных гранулированных сорбентов в сравнении с отечественными и зарубежными аналогами;
6. выбор оптимального технического и конструкторско- технологического решения для разработки технологической схемы производства модифицированных сорбентов.

**Научная новизна** определяется совокупностью полученных в работе новых результатов:

* разработан способ получения эффективных сорбентов для очистки водных объектов различного назначения, основанный на направленном модифицировании природного бентонита полигидроксокатионами металлов методом «соосаждения»;
* установлено, что полученные гранулированные сорбенты являются наноструктурированными объектами и обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к катионам металлов и кислородсодержащим анионам;
* установлен механизм протекания адсорбции катионов металлов и анионов солей на природном бентоните и модифицированных образцах сорбентов на его основе: эндотермический характер процесса адсорбции катионов никеля(ІІ) сорбентами на основе природного бентонита свидетельствует о том, что основным механизмом процесса адсорбции является ионный обмен; 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;
* показана конкурентоспособность по адсорбционным свойствам синтезированных сорбентов в сравнении с зарубежными и отечественными аналогами;
* разработана технологическая схема получения комплексных гранулированных наноструктурированных сорбентов различного назначения на основе природного бентонита.

**Практическая значимость работы.** Высокая химическая активность бентонитов позволяет методами химического модифицирования направленно управлять адсорбционными свойствами сорбентов на их основе, а пластичность и вяжущая способность глин делает возможным создавать комплексные гранулированные наноструктурированные сорбенты, сочетающие в себе сразу три способа очистки воды: механический, сорбционный и ионообменный.

Установлено, что полученные гранулированные сорбенты на основе бентонита, соответствуют требованиям ГОСТ Р 51641-2000 «Материалы фильтрующие зернистые» по химической и механической стойкости гранул. Показано, что модифицирование бентонита по методу «соосаждения» в технологическом плане значительно проще и экономичнее метода «золь- гель».

Соискатель являлся ответственным исполнителем НИОКР по грантам Фонда содействия инновациям (проект «Старт») по теме «Получение комплексных гранулированных наноструктурированных сорбентов на основе природного бентонита, исследование их физико-химических, сорбционных и ионообменных свойств» («Старт-1», контракт № 11892р/21597 от 15 мая 2014 г.) и по теме «Разработка технологической схемы получения комплексных гранулированных наноструктурированных сорбентов различного назначения на основе природного бентонита» («Старт-2», контракт № 544ГС2/21597 от 22 июня 2015 г.). Результаты исследования используются при разработке технологии получения сорбентов нового поколения в ООО «СорбиТех» и ООО НПП «ЛИССКОН».

**Автор защищает:**

1. Способы модифицирования природного бентонита полигидроксокатионами металлов и физико-химические, адсорбционные свойства модифицированных сорбентов по отношению к катионам металлов и кислородсодержащим анионам.
2. Термодинамические характеристики модифицированных сорбентов и механизм процесса адсорбции катионов никеля(ІІ) полученными сорбентами.
3. Оценка эффективности процесса адсорбции катионов металлов и кислородсодержащих анионов разработанными сорбентами на основе природного бентонита в сравнении с отечественными и зарубежными аналогами.
4. Технологическая схема получения гранулированных сорбентов на основе бентонита.

**Апробация результатов.** Основные результаты работы доложены и представлены на 7-ой Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Экологические проблемы промышленных городов» (г. Саратов, 2015); X, XII и XIII Всероссийских интерактивных (с международным участием) конференциях молодых учёных "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (г. Саратов, 2015, 2017, 2018); VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» «ФАГРАН-2015» (г.

Воронеж, 2015); конференции «Разработки молодых учёных в области повышения энергоэффективности использования топливно-энергетических ресурсов», проводимой в рамках 18-ой специализированной выставки «Энергетика. Энергоэффективность. 2016» (г. Саратов, 2016); V

Международной конференции-школе по химической технологии ХТ’16 (г. Волгоград, 2016); VII Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» («Композит-2016») (г. Энгельс, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 2016); X Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» (г. Санкт-Петербург, 2017); конференции «Разработки молодых учёных в области повышения энергоэффективности использования топливно-энергетических ресурсов», проводимой в рамках IX Саратовского индустриального форума 2017 (г. Саратов, 2017); II Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (г. Плёс, 2017).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 3 статьи в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ.

**Личный вклад автора.** Результаты, приведённые в диссертации, получены автором или при непосредственном его участии. Автор проводил экспериментальные исследования, участвовал в интерпретации результатов, подготовке публикаций и выступлениях на конференциях.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка использованной литературы и семи приложений. Работа изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка, 76 таблиц и список литературы из 116 наименований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для повышения адсорбционной способности сорбентов на основе природных бентонитов по отношению к кислородсодержащим анионам и катионам металлов предложены эффективные способы их модифицирования полигидроксокатионами металлов: метод «золь-гель» и метод «соосажения». Изучены физико-химические и адсорбционные свойства сорбентов, модифицированных полигидроксокатионами металлов. Установлено, что модифицирование бентонита по методу «соосаждения» в технологическом плане значительно проще и экономичнее модифицирования по методу «золь- гель».
2. Методами элементного и рентгенофазового анализа подтверждено, что исследуемые бентониты и модифицированные сорбенты на их основе относятся к группе алюмосиликатов, основным минералом в их структуре является монтмориллонит, присутствуют также а-кристобалит, плагиоклаз. Отжиг полученных сорбентов при 500-550оС в атмосфере аргона приводит к исчезновению минерала монтмориллонита и к появлению минерала иллита (гидрослюды).

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

Установлено, что модифицированные сорбенты на основе природного бентонита являются мелкопористыми (наноструктурированными) объектами с преобладанием пор размером 1,5-4,0 нм (60-70%); величина удельной

л

площади поверхности полученных сорбентов составляет 60-180 м /г.

1. Показано, что модифицирование бентонита полигидроксокатионами железа(Ш) и алюминия по методу «золь-гель» приводит к увеличению адсорбционной ёмкости полученных сорбентов по отношению к перманганат-ионам. Оптимальным количеством модифицирующих компонентов является 5 ммоль [Мєп+]/г бентонита.
2. Установлено, что модифицирование бентонита полигидроксокатионами железа(Ш), алюминия и циркония(^) по методу «соосаждения» приводит к существенному увеличению адсорбционной ёмкости полученных сорбентов по отношению к бихромат-, арсенат- и селенит-анионам, а так же катионам меди(ІІ) и никеля(ІІ). Оптимальным количеством модифицирующих компоненов, как и в методе «золь-гель», является 5 ммоль [Мєп+]/г бентонита. Наибольшую адсорбционную активность по отношению к арсенат-анионам проявили сорбенты: (Zr\_5+Fe\_5)-с - 25 мг/г и (Zr\_5+Al\_5)^ - 28 мг/г; по отношению к катионам меди(ІІ) - образцы сорбентов: Fe\_5-ГО-с - 18 мг/г и A^-TO^ - 22 мг/г. Высокотемпературный обжиг несколько снижает адсорбционную активность поверхности сорбентов.
3. Изучением термодинамики процесса адсорбции катионов никеля(ІІ) сорбентами на основе природного бентонита установлено, что процесс адсорбции протекает с поглощение тепла и возрастанием энтропии.

Эндотермический характер процесса адсорбции катионов никеля(ІІ) 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.

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.

1. Экспериментально показано, что физико-химические характеристики разработанных сорбентов на основе бентонита, модифицированного полигидроксокатионами металлов методом «соосаждения», в среднем в 1,5-3 раза превышают характеристики тестируемых фирменных сорбентов отечественного и зарубежного производства по отношению к арсенат- анионам и катионам никеля(ІІ).
2. Разработана универсальная технологическая схема получения наноструктурированных сорбентов на основе природного бентонита с

использованием достижений нанохимии и нанотехнологии, энергосберегающих технологий. Показано, что полученные по разработанной технологии гранулированные сорбенты на основе бентонита соответствуют требованиям ГОСТ Р 51641-2000 «Материалы фильтрующие зернистые» по химической и механической стойкости гранул.

Результаты исследования внедрены в производственную деятельность ООО «СорбиТех» и ООО НПП «ЛИССКОН» при разработке и получении сорбентов нового поколения на основе природных материалов.