

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

Кафедра физической химии

**Физико-химические свойства композитных
сорбентов на основе природного бентонита и углерода,
полученного пиролизом целлюлозы в условиях
каталитической карбонизации**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы
направления 04.03.01 – Химия

Института химии

Чесноковой Татьяны Витальевны

Научный руководитель

профессор, д.х.н., профессор _____

И.А. Казаринов

Зав. кафедрой

доктор хим. наук, профессор _____

И.А. Казаринов

Саратов 2017

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительно возрос интерес к созданию новых экологически безопасных сорбентов, носителей и катализаторов на основе природных глинистых материалов и алюмосиликатов. Слоистые природные алюмосиликаты обладают рядом уникальных свойств - способностью к ионному обмену с высокой обменной емкостью, наличием кристаллической структуры с однородными порами молекулярных размеров (наноразмеров), протонной и апротонной кислотностью и др. Алюмосиликаты находят широкое применение в качестве наполнителей пластмасс и резин, высокоэффективных систем выделения и очистки нормальных парафиновых углеводородов, разделения смесей различных газов и жидкостей.

Отмеченные особенности глинистых минералов, совместно с их высокой дисперсностью, а потому и чрезвычайно развитой поверхностью, обуславливают также очень большую адсорбционную емкость, т.е. способность активно поглощать из растворов различные ионы и вещества.

При решении конкретных сорбционных проблем наноструктурные сорбенты на основе дисперсных алюмосиликатов и глин модифицируют продуктами термического разложения различных органических прекурсоров. Такие науглероженные сорбенты находят, наряду с активированными углями, все более широкое практическое применение. Карбонизированные или науглероженные природные или искусственные материалы используются, например, при очистке жидких сред от органических веществ, катионов различных металлов, микроорганизмов, а также для других целей. Возможность использования углеродных наносорбентов на основе глин как высокоэффективных сорбентов и катализаторов обуславливает высокую научно-практическую заинтересованность в исследованиях таких материалов. Это относится и к изучению физико-химических свойств наноуглесиликатных сорбентов, в частности к исследованиям структурных особенностей и связанной с ними способности поглощать из жидких сред различные загрязняющие вещества. Поскольку углеродные наносорбенты на

основе глини получают путем модифицирования поверхности высокодисперсных глинистых минералов продуктами разложения органических прекурсоров, то возможно управление свойствами получаемых нанопористых материалов за счет, как особенностей глинистой матрицы, так и процесса термического разложения органического прекурсора. При этом можно регулировать физико-химические, в частности структурные, характеристики углеродных материалов, которые зависят от условий термического разложения прекурсора в реакционной смеси. Каталитические свойства поверхности алюмосиликатов также существенно влияют на структуру нанопористых углесиликатных сорбентов.

При модифицировании алюмосиликатов продуктами термического разложения органических прекурсоров пористая структура неорганической матрицы транслируется на пористую структуру образующегося углерода с передачей ему наноразмерности. Однако полученные данные отличаются противоречивостью и требуют уточнения. С учетом возрастающего практического значения наносорбентов на основе термически обработанных и модифицированных углеродом алюмосиликатов актуальным является более детальное исследование строения и особенностей пористой структуры таких материалов.

Поэтому целью данной работы явилось получение композиционных сорбентов нового поколения на основе природного бентонита и углерода, введенного пиролизом древесных опилок в условиях каталитической карбонизации и изучение их физико-химических и адсорбционных свойств.

Данная работа состоит из трех глав.

Глава 1: Литературный обзор

Глава 2: Экспериментальная часть

Глава 3: Обсуждение результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В этом разделе представлены композитные сорбенты на основе бентонита и углерода, полученных пиролизом древесных опилок в условиях низкотемпературной каталитической карбонизации.

Объектами исследования являлись следующие образцы сорбентов:

- *образец №1* (исходный порошок бентонита);
- *образец №2* (исходный порошок бентонита с добавкой древесных опилок (1 г), сушка при $t = 80^{\circ}\text{C}$, отжиг при постоянной $t = 550^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере);
- *образец №3* (исходный порошок бентонита с добавкой древесных опилок (1г) в присутствии катализатора FeCl_3 (0,25 г на 2 г бентонита), сушка при $t = 80^{\circ}\text{C}$, отжиг при $t = 550^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере);
- *образец №4* (исходный порошок бентонита с добавкой древесных опилок (1г) в присутствии катализатора FeCl_3 (0,5 г на 2 г бентонита), сушка при $t = 80^{\circ}\text{C}$, отжиг при $t = 550^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере);
- *образец №5* (исходный порошок бентонита с добавкой древесных опилок (1г) в присутствии катализатора FeCl_3 (0,75г на 2г бентонита), сушка при $t = 80^{\circ}\text{C}$, отжиг при $t = 550^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере).

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Методика получения исследуемых образцов сорбентов

Взвешиваем 2 г бентонита на электронных весах, затем добавляем 1 г древесных опилок и катализатор, соответствующей концентрации. Полученную смесь переносим в тигель, смачиваем дистиллированной водой, хорошо перемешиваем и ставим в сушильный шкаф на сутки (при $t = 80^{\circ}\text{C}$). По прошествии времени, достаем тигель из сушильного шкафа и помещаем в муфельную печь, где образец отжигается в течение 1 часа в инертной атмосфере аргона при $t = 550^{\circ}\text{C}$. Готовый образец охлаждаем, после чего можем проводить дальнейшие исследования.

2.2 Методика анализа химического состава образцов

Количественный анализ элементного состава сорбентов производился на энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре EDX-720 (SHIMADZU, Япония) методом калибровочных кривых и фундаментальных параметров.

2.3 Методика изучения размеров частиц сорбентов

Готовые образцы, массой 1 г, хорошо растерли в фарфоровой ступке. Затем переносили в стаканы, объемом 100 мл, наливали 50мл дистиллированной воды и перемешали. Полученные суспензии подвергают обработке ультразвуком и можем проводить измерения на лазерном дифракционном анализаторе частиц (SALD) методом суспензий.

2.4 Снятие изотерм сорбции ионов CrO_4^{2-} , AsO_4^{3-} и SeO_3^{3-} .

Пять навесок бентонита по 1 г, заливались дистиллированной водой (100 мл) на 1 час, после декантации эти навески заливались 100 мл раствора хромата натрия.

Для снятия изотерм сорбции хромат - аниона в нейтральной среде исследуемыми сорбентами готовили растворы хромата концентрацией 1, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01 г/л, заливали образцы на 2 часа. После чего каждый раствор сливался и анализировался на содержание хромата с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Аналогичным образом проводилось снятие изотерм сорбции для селенит - и арсенат - анионов.

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Изучение химического состава сорбентов

Изучение элементного состава исследуемых сорбентов было проведено рентгенофлуоресцентным методом. Из полученных результатов (таблица 3.1) видно, что в основном минералогический состав сорбентов представлен алюмосиликатами, соединениями железа, кальция и калия. По элементному составу исследуемые образцы сходны, даже высокотемпературный обжиг практически не повлиял на элементный состав бентонита. Рассматривая исходный бентонит, отожженный бентонит и композитный бентонит, можно

заметить, что произошло увеличение процентного содержания железа и хлора, это объясняется присутствием данных элементов в составе катализатора.

Таблица 3.1 – Элементный состав исследуемых образцов сорбентов

Химический элемент	Содержание, мас.%		
	Обр. № 1	Обр. № 2	Обр. №5
Al	4.8	8.0	6.8
Fe	29.1	14.9	51.3
Si	40.7	45.6	44.6
Co	–	–	–
Ni	–	–	–
Ca	16.1	17.4	8.1
K	4.8	5.2	3.6
Cl	2.8	1.6	14.2
Mn, Zr, Sr, S, Ti	< 1	< 1	< 1

3.2 Анализ размеров частиц исследуемых сорбентов

Исследование образцов сорбентов показало, что размер частиц изменяется в пределах 0.5–500 мкм.

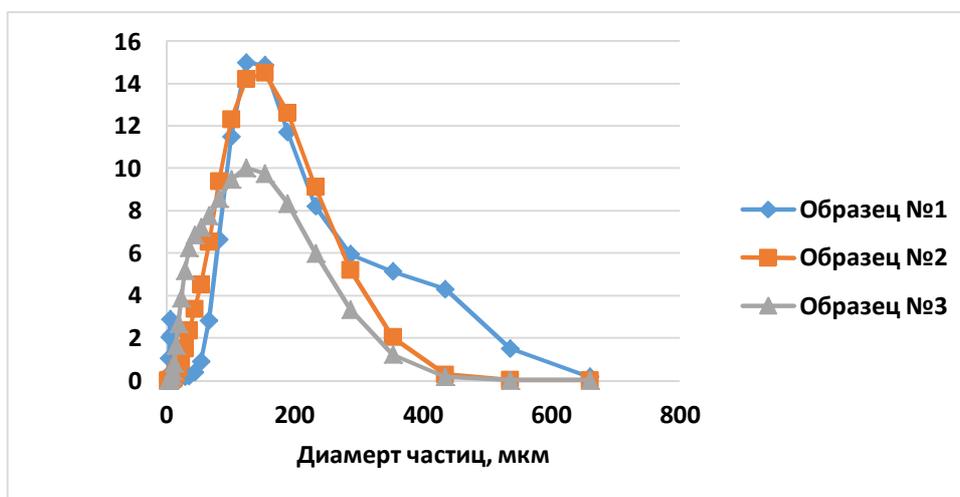


Рисунок 3.1 – Дифференциальные кривые распределения по

размерам частиц образцов исследуемых сорбентов

В таблице 3.2 приведены результаты обработки кривых распределения частиц исследуемых сорбентов по размерам. Как видно из таблицы частицы композитных сорбентов имеют различный размер. Они достаточно крупные, основное содержание частиц приходится на 10 – 200 мкм. Однако, введение пиролитического углерода привело к значительному увеличению пор размером 10-50 мкм (до 32 %). У исходного бентонита таких пор было всего 4%. Также существенно снизилась у них и доля крупных пор (9 % против 31%).

Таблица 3.2 – Размеры частиц исследуемых образцов сорбентов

Размер частиц, мкм	Содержание, мас.%		
	Обр. № 1	Обр. № 2	Обр. № 5
0.5 – 5	2.1	0	0.01
5 – 10	5.5	0.08	0.7
10 – 50	4.3	11.8	31.8
50 – 100	18.6	29.5	28.1
100 – 200	37.5	44.9	30.6
200 – 500	30.6	13.9	8.9

3.3 Изотермы адсорбции хромат-, арсенат- и селенит- анионов для композиционных сорбентов на основе бентонита

На рисунках 3.2-3.4 представлены зависимости значений адсорбции от равновесной концентрации хромат-, арсенат- и селенит-анионов для исследуемых образцов композиционных сорбентов.

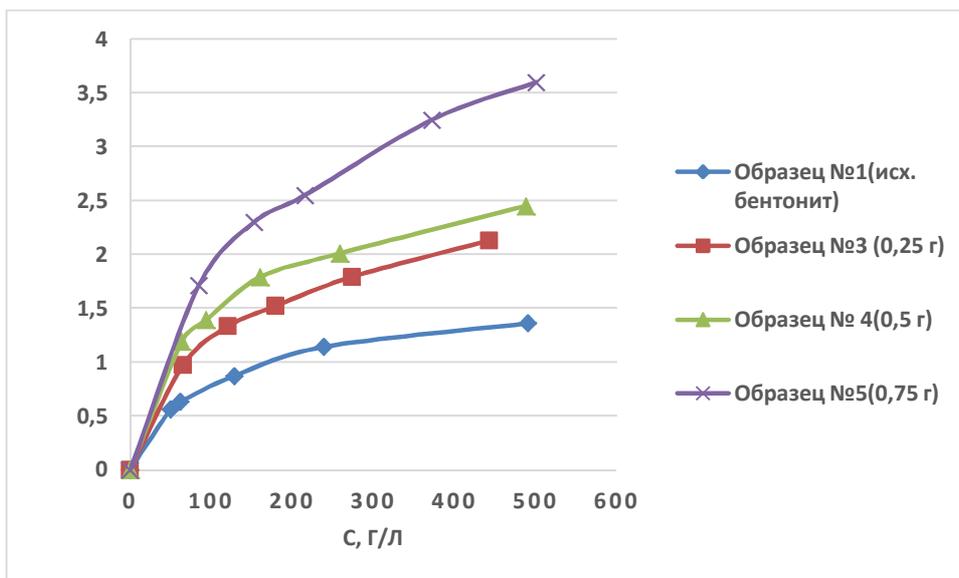


Рисунок 3.2 – Изотермы сорбции хромат-анионов в нейтральной среде композитными сорбентами на основе бентонита: образец №1-исходный порошок бентонита, образец №3- бентонит + древесные опилки + FeCl_3 (0,25 г), образец №4- бентонит + древесные опилки + FeCl_3 (0,5г), образец №5 - бентонит + древесина + FeCl_3 (0,75г).

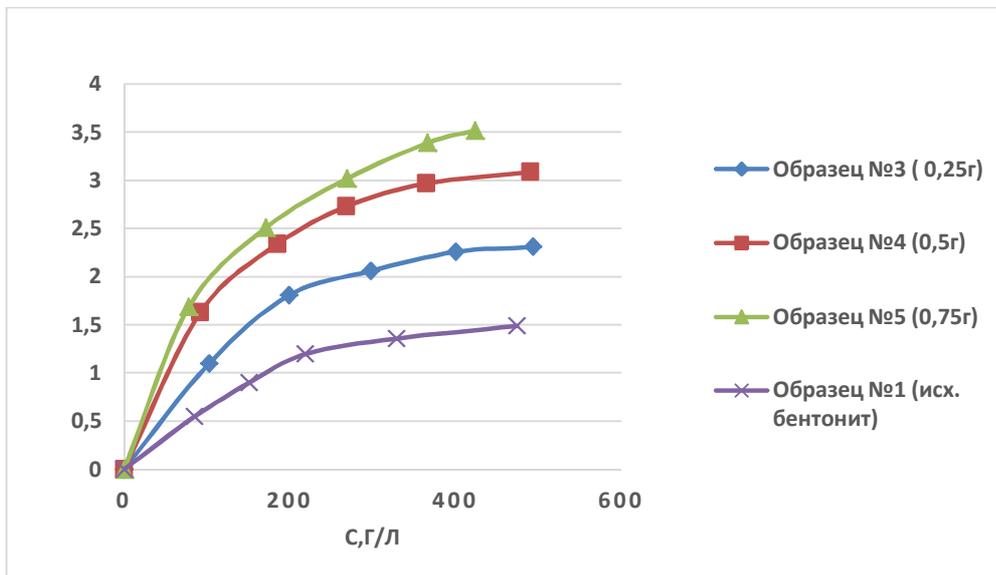


Рисунок 3.3 – Изотермы сорбции селенит-анионов в нейтральной среде композитными сорбентами на основе бентонита: образец №1-исходный порошок бентонита, образец №3- бентонит + древесные опилки + FeCl_3 (0,25 г), образец №4- бентонит + древесные опилки + FeCl_3 (0,5г), образец №5 - бентонит + древесные опилки + FeCl_3 (0,75г).

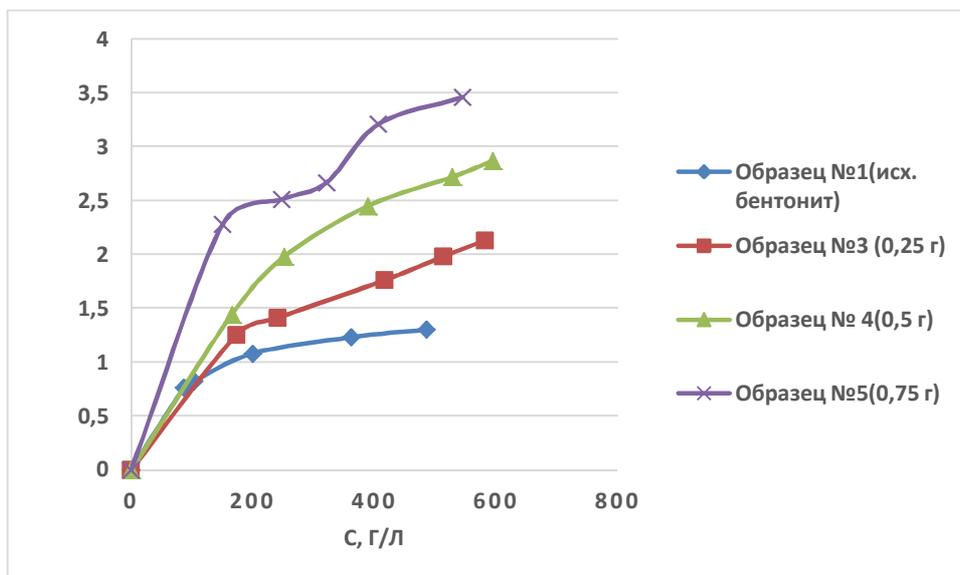


Рисунок 3.4 – Изотермы сорбции арсенат-анионов в нейтральной среде композитными сорбентами на основе бентонита: образец №1-исходный порошок бентонита, образец №3- бентонит + древесные опилки + FeCl_3 (0,25 г), образец №4- бентонит + древесные + FeCl_3 (0,5г), образец №5 - бентонит + древесные + FeCl_3 (0,75г).

Из рисунков 3.2 – 3.4 видно, что величина адсорбции возрастает при модификации бентонита и с увеличением количества введенного катализатора.

3.4 Изотермы адсорбции хромат-, селенит- и арсенат-анионов композиционными сорбентами на основе бентонита, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра

Как видно из приведенных рисунков 3.2 – 3.4, по типу полученные изотермы сорбции исследуемых анионов можно отнести к изотермам типа Ленгмюра. Обработка полученных изотерм сорбции в соответствии с уравнением Ленгмюра в обратных координатах позволила оценить величину предельной сорбционной ёмкости исследуемых сорбентов на основе бентонита, модифицированных углеродом. Данные зависимости для исследуемых сорбентов приведены на рисунках 3.5 –3.7.

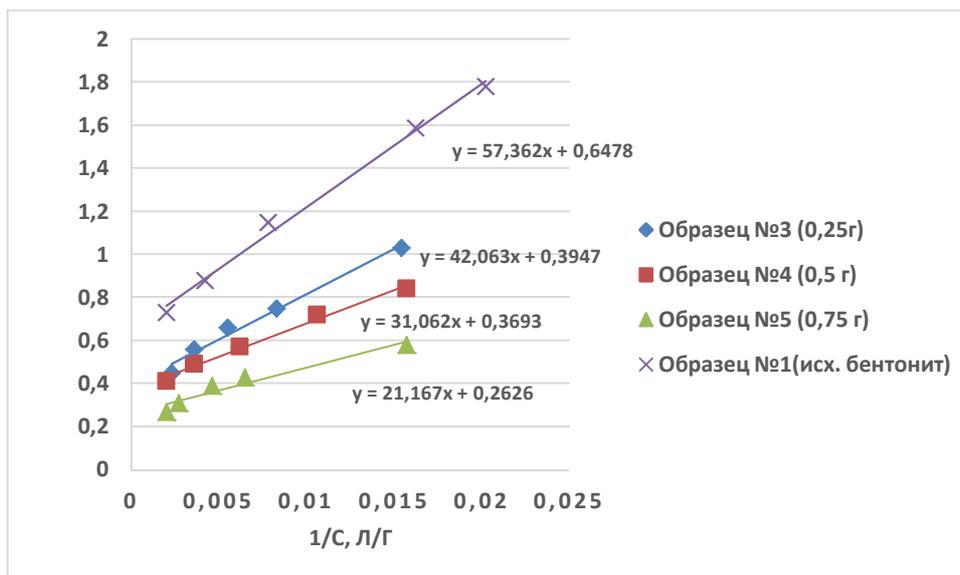


Рисунок 3.5 - Изотермы сорбции хромат-анионов в нейтральной среде композитными сорбентами на основе бентонита: образец №1 – исходный бентонит, образцы № 3, 4, 5 – бентонит + древесные опилки + FeCl₃, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра.

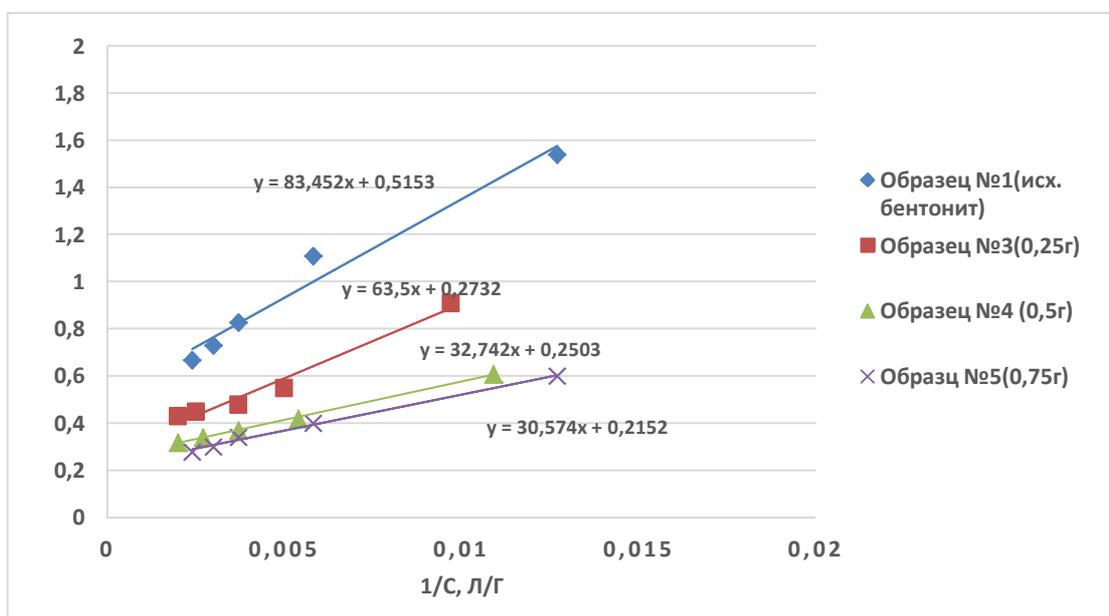


Рисунок 3.6 - Изотермы сорбции селенит-анионов в нейтральной среде композитными сорбентами на основе бентонита: образец №1 – исходный бентонит, образцы № 3, 4, 5 – бентонит + древесные опилки + FeCl₃, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра.

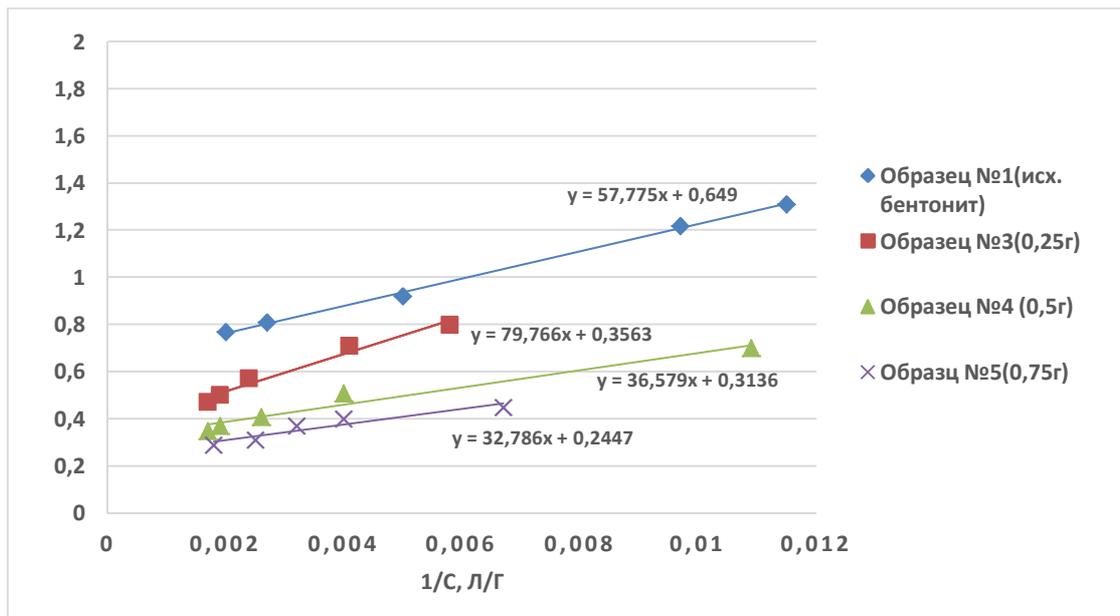


Рисунок 3.7 - Изотермы сорбции арсенат-анионов в нейтральной среде композитными сорбентами на основе бентонита: образец №1 – исходный бентонит, образцы № 3, 4, 5 – бентонит + древесные опилки + FeCl_3 , представленными в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра.

В таблице 3.3 приведены значения предельной сорбционной ёмкости для хромат-, селенат- и арсенат-анионов на исследуемых сорбентах. Как видно из полученных данных, модифицирование бентонита пиролизическим углеродом в условиях каталитической карбонизации древесных опилок приводит к увеличению сорбции исследуемых ионов (в 2–3 раза). Наибольшую сорбционную активность в указанных условиях проявляют селенит-анионы.

Таблица 3.3 – Значение предельной сорбционной ёмкости хромат-, селенит-, арсенат-анионов на исследуемых сорбентах

Ион	Сорбент	A_{∞}, мг/г
хромат	Образец № 1 (исходный бентонит)	1,5
хромат	Образец № 3 (бентонит+древесные опилки + FeCl ₃)(0,25г)	2,5
	Образец № 4 (бентонит+древесные опилки + FeCl ₃)(0,5г)	2,7
	Образец № 5 (бентонит+древесные опилки + FeCl ₃)(0,75г)	3,8
селенит	Образец № 1 (исходный бентонит)	1,9
селенит	Образец № 3 (бентонит+древесные опилки + FeCl ₃)(0,25г)	3,7
	Образец № 4 (бентонит+древесные опилки + FeCl ₃)(0,5г)	4,0
	Образец № 5 (бентонит+древесные опилки + FeCl ₃)(0,75г)	4,6
арсенат	Образец № 1 (исходный бентонит)	1,5
арсенат	Образец № 3 (бентонит+древесные опилки + FeCl ₃)(0,25г)	2,9
	Образец № 4 (бентонит+древесные опилки + FeCl ₃)(0,5г)	3,2
	Образец № 5 (бентонит+древесные опилки + FeCl ₃)(0,75г)	4,0

ВЫВОДЫ

1. Получены композитные сорбенты на основе природного бентонита и углерода, вводимого пиролизом древесные опилки в условиях каталитической карбонизации. В качестве катализатора использовался хлорид железа (III).
2. Рентгенофазовым анализом показано, что в основном минералогический состав сорбентов представлен алюмосиликатами, соединениями железа и кальция, соответственно в их состав входят кремний, железо, кальций, алюминий, калий. По элементному составу исследуемые образцы сходны, а высокотемпературный обжиг и добавление катализатора практически не повлияли на химический состав бентонита.
3. Существенное влияние ведение пиролитического углерода оказало на дисперсный состав композитных сорбентов на основе бентонита: повысилась до 32 % доля частиц с размером от 10 до 50 мкм; снизилось до 9 % доля частиц с размером от 200 до 500 мкм.
4. Проведено сравнительное изучение сорбционных свойств бентонита и композитных сорбентов на его основе, модифицированных пиролитическим углеродом по отношению к кислородсодержащим анионам (хромат-, селенит-, арсенат-анионам) в нейтральных водных средах.
5. Установлено, что процесс адсорбции исследуемых анионов описывается изотермой сорбции типа Ленгмюра.
6. Показано, что модифицирование природного бентонита пиролитическим углеродом приводит к повышению его сорбционных свойств: установлено увеличение предельной сорбционной емкости в 2-3 раза по отношению к исследуемым к кислородсодержащим анионам.