

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
( Н И У « Б е л Г У » )

ИНСТИТУТ ФАРМАЦИИ, ХИМИИ И БИОЛОГИИ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ХИМИИ

**РАЗРАБОТКА АДсорбЦИОННО-АКТИВНОГО  
МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ШУНГИТА**

Магистерская диссертация  
обучающегося по направлению подготовки 04.04.01 Химия  
очной формы обучения, группы 11001740  
Жаксылык Бекзат Мараткызы

Научный руководитель:

д.т.н., профессор

Везенцев А.И.

д.х.н., профессор

Ефремов С.А.

Рецензент:

д.т.н., профессор

Загороднюк Л.Х.

БЕЛГОРОД 2019

## РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация состоит из введения, из трёх глав, выводов, списка литературы, включающего наименований и 2-х приложений. Работа изложена на страницах, включающего рисунков, таблиц.

**Ключевые слова:** шунгит, горная порода, шунгитовые породы, бентонитовая глина, адсорбционно-активный материал, адсорбция, сорбционная ёмкость, очистка воды, активированный уголь, аморфный углерод.

**Целью данной работы является:** разработка композиционного адсорбционно-активного материала на основе шунгита.

**В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:**

1. Исследовать вещественный (химический, минералогический и гранулометрический) состав, структурно-морфологические характеристики и коллоидно-химические свойства шунгита Зажогинского месторождения (Карелия);
2. Провести разработку композиционного адсорбционно-активного материала на основе шунгита;
3. Исследовать вещественный состав, структурно-морфологические и коллоидно-химические свойства композиционного адсорбционно-активного материала;
4. Установить адсорбционную способность экспериментальных образцов по отношению к метиленовому голубому, а также ионам  $Ni^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

**Объекты исследования:** шунгит Зажогинского месторождения, крымская бентонитовая глина Кудринского месторождения.

**Научная новизна работы:**

**Теоретическая и практическая значимость:** Проведена опытная очистка технологической воды ООО «ТД «ВладМиВа», г. Белгород от ионов

$\text{Ni}^{2+}$  с концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup> до 0,03 мг/дм<sup>3</sup>. Результаты испытаний исследуемых адсорбентов, свидетельствуют о возможности их практического использования для очистки технологических и сточных вод от ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Адсорбционно-активный материал на основе шунгита (массовое соотношение шунгит : крымская бентонитовая глина Кудринского месторождения = 3:2) проявил более выраженное адсорбционное действие по отношению к ионам  $\text{Ni}^{2+}$ , чем исходный шунгит и активированный уголь. Композиционный адсорбент, полученный на основе шунгита, можно рекомендовать в качестве адсорбента при очистке технологических и сточных вод от ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на различных предприятиях.

**Методология и методы исследований:** В работе использованы современные физико-химические методы исследования, включающие рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы и лазерную дифракцию. Методами аналитической сканирующей электронной микроскопии установлены структурно-морфологические характеристики исследуемых материалов. Выявлены физико-химические свойства экспериментальных образцов, а также текстурные характеристики, в частности величину удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота. Адсорбционные характеристики определены спектрофотометрическим методом.

**Публикации:** По теме диссертации опубликована 1 статья в международной научно-технической конференции "Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды" (г. Алушта, Республика Крым, 2019г.)

**Благодарность:** Автор выражает глубокую благодарность и признательность научному руководителю, д.т.н., профессору, зав. кафедрой общей химии Института фармации, химии и биологии Белгородского Государственного Национального Исследовательского Университета Везенцеву А.И. Хочу поблагодарить сотрудников Центра коллективного

пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ" к.ф.-м.н., инженеру Япрынцеву М.Н. за помощью проведения рентгенофазового анализа, инженеру Новикову В.Ю. за помощь проведения энергодисперсионного анализа, а также к.ф.-м.н., старшему научному сотруднику Ковалевой М.Г. за определения гранулометрического состава методом лазерного анализа. Выражаю благодарность аспиранту Михайлюковой М.О., учебному мастеру Бондаревой И.А. за предоставление необходимой посуды и химических реагентов.

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений применения композиционных адсорбентов на основе минерального сырья и углеродсодержащего сырья является очистка питьевой воды и охраны гидросферы от сточных вод. Несмотря на значительные запасы пресной воды на нашей планете, существует дефицит питьевой воды на Земле, которая постоянно растет. В настоящее время из более чем 7,68 миллиарда человек населения Земли 1,5 миллиарда человек не имеют питьевой воды (есть данные, что к 2025 году эта цифра увеличится до 2,5 миллиарда).

Модифицирование сорбентов на минеральной основе различными органическими соединениями (поверхностно-активными веществами, полимерными и олигомерными модификаторами) позволяет повысить их сорбционную активность по отношению к нефтяным и топливным углеводородам не только в воде, но и в воздухе. Наличие углеводородов алифатического, моно- и полиароматического ряда в качестве основы в составе масел и их использование в качестве моторных топлив, растворителей в различных отраслях промышленности (особенно химической) делает их наиболее распространенными загрязнителями воздуха, почвы, природных и питьевых вод.

Большинство нефтяных и топливных углеводородов, находясь в окружающей среде даже в небольших количествах, оказывают прямое негативное воздействие на организм человека или влияют на него опосредованно, а многие также являются канцерогенными. Для удаления углеводородов из загрязненных сред используются методы термического и каталитического окисления, биофильтрации, мембранной сепарации, адсорбции и абсорбции. При этом сорбция рассматривается как наиболее эффективный и простой в реализации способ эффективного удаления загрязняющих веществ.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Типы и свойства шунгита

Шунгиты представляют собой особые содержащие углерод породы и относятся к природным минералам. Структура кристаллической решетки шунгита своеобразна. Основную часть шунгита составляет углерод, который является началом всего живого. Углерод образует в породе матрицу, внутри которой равномерно расположены силикаты размером около 1 мкм. Характерными свойствами шунгитового углерода являются его высокая способность к реакциям, каталитические свойства, электропроводность, химическая стойкость [1, 2]. Это к тому же уникальный природный сорбент.

Согласно [2–4], шунгитовое вещество в составе горных пород представляет собой природный углерод-углеродный композит, в котором замкнутые многослойные углеродные частицы объединяются посредством менее организованного мостикового углерода. Основываясь на содержании углерода, шунгитовые породы делятся на пять групп, а именно шунгитовая порода I (>98%), шунгитовая порода II (35–98%), шунгитовая порода III (20–35%), шунгитовая порода IV (10–20%), и шунгитовая порода V (<10%).

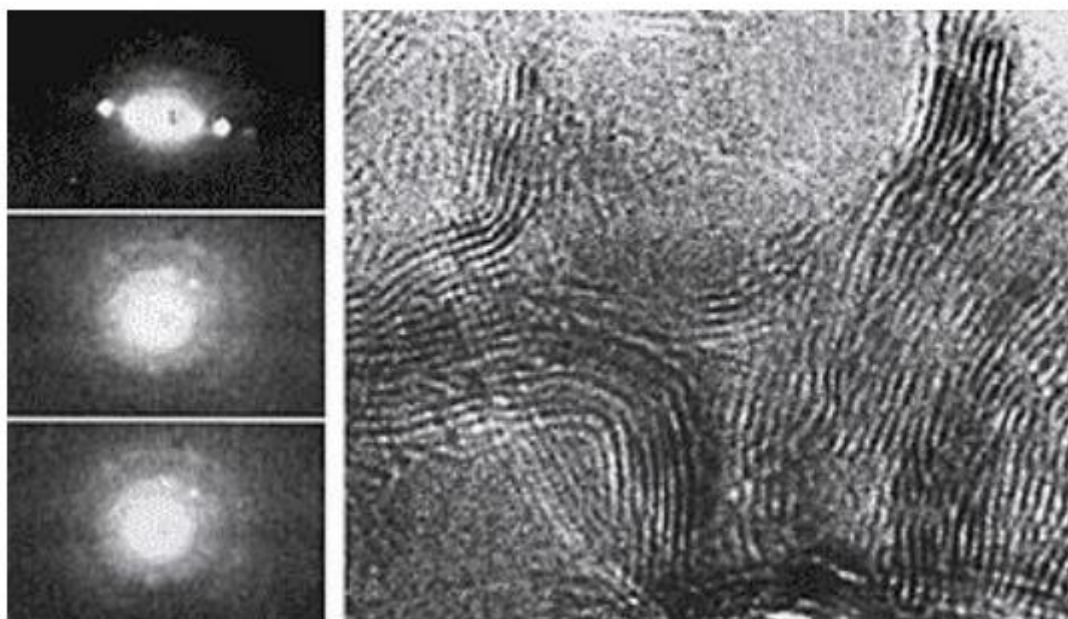
Термин «шунгит» был установлен Иностранцевым в 1879 г. для твердого органического вещества. Шунгит был описан в русской литературе как аморфное, неграфитизированное органическое вещество, состоящее из С, содержащее только следы N, O, S и H.

Наличие наноуглеродного компонента (фуллероидных структур типа многослойных нанотрубок, нанобарелок, нанобульб и т. д.) Как в шунгите-I, так и в шунгите-III впервые было продемонстрировано как и шунгитовый углерод в целом, эти структуры прочно связаны с алюмосиликатной матрицей [13], причем обе фазы равномерно присутствуют даже в частице, полученной путем микрометрического измельчения образца.

## 1.2 Структурные свойства природного фуллеренсодержащего минерала шунгита.

По структуре шунгит представляет из себя аллотропную форму метастабильного углерода, находящегося на предграфитовой стадии углефикации. Кроме углерода в состав шунгита, добываемом из Зажогинского месторождения в Карелии, входят  $\text{SiO}_2$  (57,0 масс. %),  $\text{TiO}_2$  (0,9 масс. %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7,84 масс. %),  $\text{CaO}$  (0,37 масс. %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3,94 масс. %),  $\text{MgO}$  (1,46 масс. %),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,27 масс. %),  $\text{K}_2\text{O}$  (2,18 масс. %),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,35 масс. %),  $\text{SO}_3$  (0,35 масс. %). Аморфный, с признаками графитовой структуры, по данным рентгеноструктурного анализа. Шунгит отличается от угля жильным характером залегания, но иногда проникает и в осадочные породы при формировании пласта.

Фуллерены состоят из 20 гексагональных и 12 пятиугольных колец как основа икосэдрической симметрии замкнутой каркасной структуры. Каждый атом углерода связан с тремя другими и  $sp^2$  гибридизуется. Молекула  $\text{C}_{60}$  имеет две длины связи - кольцевые связи 6:6 можно считать «двойными связями» и они короче, чем связи 6:5.  $\text{C}_{60}$  не является «суперароматическим», поскольку он стремится избежать двойных связей в пятиугольных кольцах, что приводит к плохой делокализации электронов. В результате  $\text{C}_{60}$  ведет себя как алкены с дефицитом электронов и легко реагирует с электронами, обогащенными. Геодезические и электронные факторы связи в структуре определяют стабильность молекулы.



*Рис. 1. Нанодиффракционная электронная дифракционная картина шунгитового углерода в виде сферических многослойных фуллереноподобных глобул, диаметром 10-30 Нм, полученная методом ПЭМ*

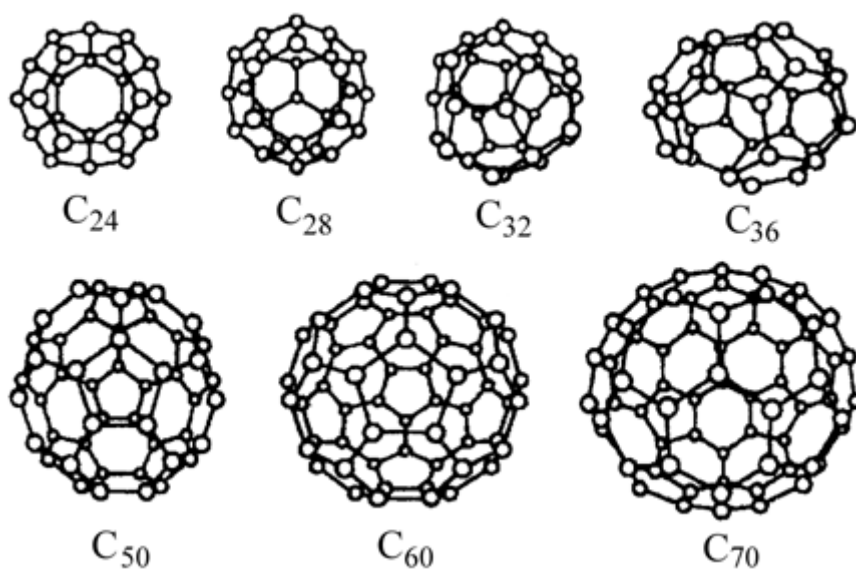
Графит и алмаз являются двумя хорошо известными аллотропными формами углерода с заметно различающимися физическими свойствами. Алмаз является широкозонным полупроводником. Непроводящее свойство следует из схемы связи  $sp^3$  атомов углерода в кристаллической структуре. Графит состоит из параллельных слоев графена,  $sp^2$ -связанной сотовой решетки из атомов углерода. Один лист графена был бы полупроводником с нулевым зазором, но межслоевые взаимодействия превращают графит в полуметалл. Интеркаляция графита щелочными металлами была тщательно изучена, и сверхпроводимость в соединениях графит / щелочной металл была зарегистрирована еще в 1965 г.

$C_{60}$  - это молекула, состоящая из 60 атомов углерода, расположенных в виде 12 пятиугольников и 20 шестиугольников. Форма такая же, как у футбольного мяча: черные кусочки кожи - это пятиугольники, шестиугольники - белые. Есть 60 различных точек, где встречаются три кожаных пятна.

Структурное упорядочение углеродистого материала зависит от



условий формирования, таких как температура, давление и кинетика процесса, а также от типа предшественников углерода. Метаморфические превращения приводят к карбонизации и дальнейшему структурному упорядочению углеродистого материала, на который не влияют ретроградные метаморфические события. Поэтому структура углеродистого материала известна как индикатор пиковой метаморфической трансформации [17].



*Рис. 2. Разновидности природных и синтетических фуллеренов с различным количеством атомов углерода: C<sub>24</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>32</sub>, C<sub>36</sub>, C<sub>50</sub>, C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> [18].*

Помимо углерода, в составе шунгитовых пород имеется большой спектр макро-и микроэлементов. В более ранних исследованиях было установлено, что макроэлементы (Si, Fe, Ti, Al, Ca, Mg, Mn, K, Na) в основном входят в состав минералов, таких как кварц, слюда, хлорит, альбит, кальцит и доломит, а также микроэлементов (Cu, Zn, Co, Ni, Cr, V, Mo, Pb, S, Se и др.) которые связаны сульфидными минералами. Среди них пирит, виоларит, халькопирит, и другие, а также слоистые силикаты — роскошное изделие и парагонит.

Особенности шунгитовых пород:

- шунгитовый углерод представляет из себя фуллереноподобный метастабильный углерод (рис. Три);
- минеральные компоненты характеризуются тонким распределением в виде кристаллов, нанокластеров в шунгитовом углероде;
- шунгитовая порода является результатом формирования сложной углерод-минеральной структуры, что непосредственно отражается на наличии переходных областей на границе раздела углерод — минералы.

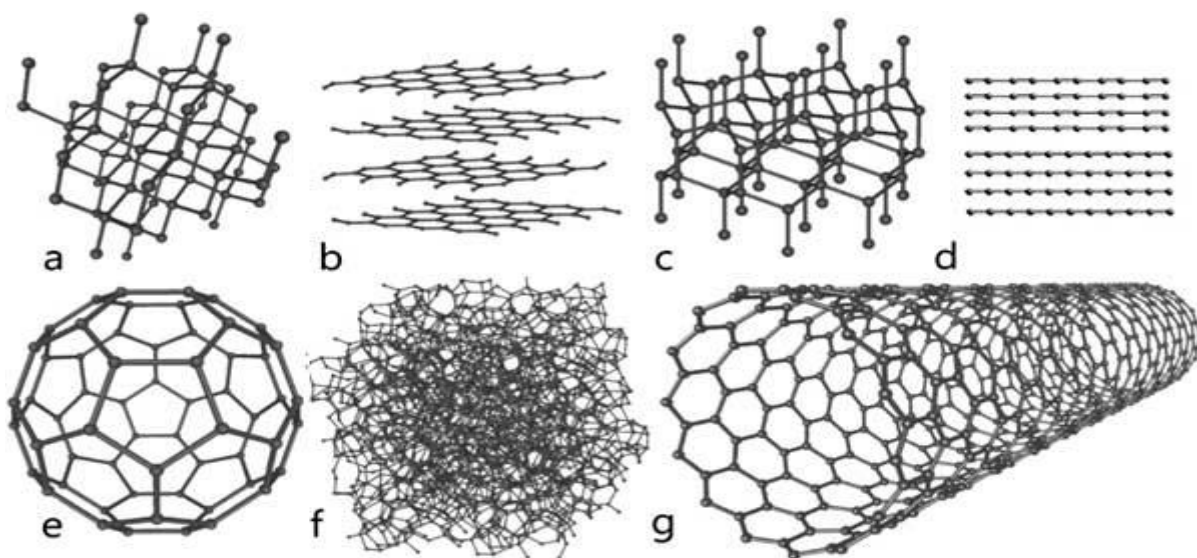


Рис. 3. Структуры углерода

Углерод в различных некристаллических формах является основным элементом физических, химических и биологических явлений и процессов. Это может объяснить постоянный научный интерес к гигантскому месторождению шунгитовых пород. Эти древние углеродистые породы широко распространены по всей восточной части Балтийского щита (Финляндия, Карелия и Кольский полуостров).

Шунгитовые породы привлекательны для элементарного углерода, который охватывает почти все докембрийские породы на площади более 9000 квадратных километров. Некоторые породы (шунгит I типа, согласно принятой классификации) содержат до 98 масс.% углерода. Элементарный

некристаллический углерод, который был определен как метастабильный и неспособный к графитизации, отличается наличием микроструктурных единиц (глобул) в виде изогнутых углеродных слоев, охватывающих поры размером несколько нанометров. Хотя шунгитовые породы изучались более века, ученые не единодушны в том, что касается происхождения шунгитового углерода. В дополнение к хорошо документированным вулканогенным / магматическим и биогенным способам формирования, недавно было предположено, что углерод шунгита может быть получен из нефти. Таким образом, происхождение углерода шунгита все еще остается загадкой. Единственным несомненным фактом, принятым всеми геологами, изучающими шунгитовые породы, является участие как вулканических, так и осадочных процессов, а также водной среды в образовании и дальнейшей трансформации углерода шунгита. Кроме того, убедительные геологические данные свидетельствуют о том, что шунгитовый углерод образовывался в мягких условиях при температурах не более 400 ° С и давлении до 700 МПа [23].

Различные исследовательские группы проводили экстракцию органическими растворителями из двух типов шунгитовых пород с использованием традиционных методов. Полученные результаты значительно различаются, что является еще одной «темной стороной» шунгитового углерода. Таким образом, некоторые исследователи пришли к выводу, что количество фуллеренов было не более 0,1 ч / млн, тогда как другие утверждали, что фуллеренов вообще не было. Последнее, вероятно, было вызвано не только неоднородностью встречаемости фуллеренов в шунгитовых породах (в основном в шунгитовом углероде), но и в основном характером взаимодействия фуллеренов внутри шунгитового углерода. Таким образом, была предложена физико-химическая модель углерода шунгита с учетом обеих точек зрения. Вода, инкапсулированная внутри фуллереноподобных элементов, а также некоторые металлы (Cu, Ni, V) связаны с углеродом шунгита, что повлияло на аномалии в температурной

зависимости некоторых физических свойств.

Были проведены ряд обработок растворителями, различающимися по полярности, при этом основное внимание уделялось неоднородному распределению фуллеренов и их сложному взаимодействию внутри шунгитового углерода. Тем не менее, было интересно исследовать углеродные суспензии шунгита в воде в качестве естественной среды, особенно потому, что углерод, как известно, является гидрофобным веществом. Недавний прогресс в изучении фуллерен-водорастворимой системы оказался очень полезным в этом отношении [30]. Фуллерены были обнаружены в различных природных углеродистых объектах, но только в незначительных количествах.

Шунгит является перспективным адсорбентом в процессах очистки сточных вод, катализатором и носителем катализатора для химической промышленности, а также наполнителем для полимерных композиционных материалов. Были разработаны строительные материалы, такие как бетон, кирпичная кладка и строительный раствор. Материалы могут уменьшать электромагнитную энергию в диапазоне частот более 10 МГц до уровня не менее 100 дБ.

### **1.3 Композиционный адсорбционно-активный материал**

Углеродных пористых материалов получают в основном, путем термической обработки древесины, после путем термической обработки каменного угля. Их сейчас получают из всех видов углеродного сырья. К углеродсодержащим сырьям относятся: целлюлозы, каменные и бурые угли, торф, жидкие и газообразные углеводороды, нефть, древесины, синтетические полимерные материалы, различные органические отходы.

Высокодисперсные микро- и мезопористые материалы: глины, угли, цеолиты, кремнеземы и др. широко используются в хроматографии в качестве носителей катализаторов, наполнителей, полимерных материалов, масляных загустителей, для процессов сушки и других. Природные и

модифицированные сорбенты используются в технологиях очистки сточных вод от органических и неорганических загрязнений (нефтепродукты, ионы тяжелых металлов) в различных типах адсорберов на объектах железнодорожного транспорта и в нефтеперерабатывающей промышленности (например, флотация), так как они позволяют достичь высокой эффективности очистки. Одной из важных задач в современной науке и промышленности является разработка сорбентов, которые обладают универсальностью при очистке как от органических, так и от неорганических загрязнений. Так, в промышленных установках для очистки воды используются минеральные (глины, кремнеземы, цеолиты,) и угольные сорбенты. Однако при использовании этих сорбентов по отдельности возникают проблемы с образованием осадка на стенках адсорбера.

Для получения композиционных адсорбционно-активных материалов широкое применение получил карбонизатортермический метод синтеза углерод-минеральных сорбирующих материалов.

Получение этих материалов заключается в сжигании углеродно-минеральных сорбирующих материалов при температуре 600–900 ° С, в соответствии с которыми образуется материал со структурой, определяющей селективные сорбционные свойства по отношению к загрязняющим веществам различной природы. Углерод, входящий в состав композиционного материала, характеризуется высокой структурой пористости и служит переносчиком неорганических ингредиентов и сорбентом.

Графит, имеющий слоистую структуру, высокую анизотропию, значительную подвижность гексагональных углеродных сетей, а также делокализованную  $\pi$ -зону электронов, может воспринимать атомы или ионы различных веществ в межслоевом пространстве. В частности, в этом композите глинистые минералы могут образовывать пластинчатые соединения с графитом.

Карбонизация лузги семян подсолнечника проводилась по стандартной технологии сухой перегонки растительного сырья. Парогазовая обработка композиционного сорбента, проводилась водяным паром при температуре кипения воды при атмосферном давлении.

Выявлено влияние экспериментальных композиционных сорбентов на рост и развитие микроорганизмов. Бактериостатическая активность доказана методом двойных последовательных разведений препаратов в жидкой питательной среде. Определены бактерицидные свойства композиционных сорбентов по отношению к условно-патогенным и патогенным микроорганизмам (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella typhimurium* ATCC 14 018, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923), при этом выявлено, что на количество живых микроорганизмов существенное влияние оказывает температура изотермической стадии синтеза сорбента. Разработанные формы композиционных сорбентов подавляют рост эшерихий, сальмонелл и золотистого стафилококка в концентрациях от 50 до 200 мг/мл мясопептонного бульона.

Существует ряд способов модифицирования минеральных сорбентов с целью придания им гидрофобных свойств и, соответственно, повышения их сорбционной емкости в отношении гидрофобных углеводов. К ним относятся: адсорбция органического модификатора, ионный обмен неорганических катионов минерала на органические катионы модификатора, связывание неорганических и органических анионов (в основном на боковых гранях кристаллических носителей), реакции с кислотами, внедрение различных типов полигидроксикатионов металлов, дегидроксилирование и кальцинирование, эксфолиация и агрегация смектитов, лиофилизация и ультразвуковое диспергирование. Среди них наиболее эффективны сорбционные и катионообменные способы обработки внешней и внутренней поверхности минералов с использованием органических модификаторов - химических соединений, с помощью которых можно менять состав и структуру поверхности минералов, что позволяет повысить сродство к

неполярным органическим веществам, в том числе углеводородам. По химической природе модификаторы могут быть представителями класса - поверхностно-активных или полимерных веществ.

Существенный научный интерес к органомодифицированным сорбентам вызван их использованием для сорбции органических соединений, в том числе углеводородов из сточных вод. Установлено, что органомодифицированные сорбенты намного (от 3 до 20 раз) эффективнее немодифицированных.

#### **1.4 Практическое применение фуллеренсодержащих материалов на основе шунгита**

Шунгит является природным минеральным сорбентом, промежуточным продуктом между аморфным углеродом и графитом, содержащим (в % по массе): углерод - 30, кварц - 45, силикатную слюду - около 20. Шунгитовый углерод - это окаменелое фуллеренсодержащее вещество отложений органического слоя с высоким содержанием уровень карбонизации. Количество фуллерена в нем варьируется от 0,0001 до 0,001 (в % по массе). Благодаря уникальной структуре и содержанию фуллереноподобного вещества минерал шунгит обладает широким спектром интересных свойств. Это позволяет надеяться на открытие новых областей применения этого минерала и требует более глубокого изучения его структуры и свойств с использованием современных методы.

Шунгитовые породы имеют своеобразную структуру. Они характеризуются высокодисперсными силикатными минеральными зёрнами, равномерно распределёнными в шунгитовой углеродной матрице. Это определяет их многочисленные практические применения. Шунгитовые породы имеют высокую электропроводность и значительную механическую прочность. Шунгит обладает внемолекулярной структурой, обнаруживаемой с помощью электронной микроскопии. Круглые или удлинённые глобулы размером в доли ангстрема являются элементами внемолекулярной

структуры. Глобулы в шунгите взаимно ориентированы. Вероятно, это объясняет анизотропию физических свойств шунгита.

Кроме того, поверхность шунгитового углерода частично окислена. Это можно объяснить его специфическими физическими и физико-химическими свойствами. Поверхность шунгита более восприимчива к воде, чем графит. Водный настой шунгита имеет кислую реакцию ( $\text{pH} = 4$ ). Шунгит обладает свойствами адсорбционного, каталитического и бактерицидного действия, которые зависят от конкретной площади углерода. Шунгитовые породы характеризуются широким диапазоном содержания углерода и разнообразием состава кремнеземистого компонента.



## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1.4 Объекты исследования

В качестве сырьевых материалов для получения композиционных адсорбционно-активных материалов использовали природный шунгит Зажогинского месторождения (Медвежьегорский район, Республика Карелия) и бентонитовую глину Кудринского месторождения Республики Крым.

Запасы Зажогинского месторождения достигают 35 миллионов тонн. На рис.2.1. представлен внешний вид шунгита.



Рис. 2.1.4.1. Шунгит Зажогинского месторождения

Геологические запасы Кудринского месторождения составляют 596 тысяч тонн. Главная составная часть бентонитовой глины — глинистый минерал монтмориллонит. Внешне это серо-зеленая масса, светлеющая при сушке.



Рис. 2.1.4.2. Крымская бентонитовая глина Кудринского месторождения

## **2.2 Методы исследования**

### **2.2.1 Определение вещественного состава исследуемых адсорбентов**

#### **2.2.1.1 Определение химического состава исследуемых адсорбентов**

Химический состав исследуемых адсорбентов определяли методом энергодисперсионного анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа (Сэм) в сочетании с энергодисперсионным микроанализатором FEI Quanta 600 FEG. Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии является аналитическим методом элементного анализа твердого вещества, основанный на анализе энергии эмиссии ее рентгеновского спектра.

С помощью электронного пучка (в электронных микроскопах) или рентгеновского излучения (в рентгенофлуоресцентных анализаторах) возбуждаются атомы исследуемого образца, испуская рентгеновские лучи, характерные для каждого химического элемента.

#### **2.2.1.2 Определение минералогического состава исследуемых адсорбентов**

Методами Рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV установлен минералогический состав исследуемых адсорбентов. Ultima IV-универсальный рентгеновский дифрактометр (XRD) с горизонтальным расположением испытательного образца производства компании RIGAKU (Япония). Дифрактограмма снималась в угловом диапазоне 5-60 градусов  $2\theta$ , с максимальной мощностью 3 кВт. Напряжение на трубке 20-60 кВ, материал анода медь.

#### **2.2.2 Определение структурно-морфологических характеристик исследуемых адсорбентов**

Изучение морфологии исследуемых адсорбентов проводили на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 600 FEG. Микроскоп

позволяет получать изображения различных объектов с увеличением до 100 000 раз. Разрешение (способность различать тонкие детали) оптического микроскопа ограничена длиной волны фотонов видимого.

### **2.2.3 Определение текстурных характеристик исследуемых адсорбентов**

С помощью анализатора TriStar II 3020 производства Micromeritics (США) оценивались параметры удельной поверхности и пористости адсорбентов. Удельная поверхность рассчитывается оптимальным методом в автоматическом режиме после вакуумирования при 200 ОК в течение 2 часов по изотерме низкотемпературной адсорбции азота.

## **2.3 Определение адсорбционной способности исследуемых адсорбентов**

### **2.3.1 Определение адсорбционной способности исследуемых**

#### **адсорбентов по отношению к ионам $Fe^{3+}$**

##### *2.3.1.1 Приготовление растворов.*

##### *2.3.1.1.1 Перикристаллизация железоммонийных квасцов.*

120 г железоммониевых квасцов растворяют при нагревании в приготовленном растворе: к 100 мл дистиллированной воды добавляют 5 мл серной кислоты плотностью 1,84 г / см<sup>3</sup> и 1 мл 30% перекиси водорода. После растворения квасцов отфильтруйте раствор через Белую ленточную фильтровальную бумагу и охладите при перемешивании. Если осаждение кристаллов задерживается, то нужно растереть его стеклянной палочкой вдоль стенки стакана. Примерное время выпадения осадков наступает через 30 минут. Фильтр и высушите кристаллы между листами фильтровальной бумаги, меняя их. Кристаллы квасцов должны быть белыми со светло-фиолетовым оттенком.

##### *2.3.1.1.2 Приготовление стандартного раствора железоммонийных квасцов.*

Часть 0.8640 г свежих перекристаллизовывают железо аммонийных квасцов растворяют в дистиллированной воде, подкисленной 5 мл серной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой в колбе 1 литр. Концентрация ионов железа (III) равна 100 мг / л.

*2.3.1.1.3 Приготовление рабочего раствора 1 железоаммонийных квасцов.*

В мерную колбу объемом 100 мл добавляют 10 мл стандартного раствора железоаммонийных квасцов и доводят до метки дистиллированной водой. Концентрация раствора будет равна 10 мг / л.

*2.3.1.1.4 Приготовление рабочего раствора 2 железоаммонийных квасцов.*

В мерную колбу объемом 1 л добавляют 50 мл стандартного раствора аммониевых квасцов и доводят до метки дистиллированной водой. Концентрация рабочего раствора 1 будет равна 5 мг / л ионов.

*2.3.1.1.5 Приготовление раствора тиоцианата калия (аммония).*

Порцию 100 г тиоцианата аммония растворяют в мерной колбе объемом 1 л. Полученного раствора достаточно для проведения большой серии анализов.

*2.3.1.2 Ход анализа.*

*2.3.1.2.1 Приготовление серии эталонных растворов.*

В мерные колбы объемом 50 мл последовательно вводят 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 17,5 и 25 мл рабочего раствора 1, концентрации растворов будут соответственно 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3,5 и 5 мг / л  $Fe^{3+}$ . 3-4 капли азотной кислоты и 5 мл роданида калия (аммония) добавляют в каждую колбу и разбавляют до метки дистиллированной водой.

*2.3.1.2.2 Выбор максимальной длины поглощения.*

Для определения максимальной длины поглощения раствор с концентрацией ионов  $Fe^{3+}$  равной 5 мг/л вводят в кювету с  $l=1$  см и измеряют в диапазоне длин волн 300 – 700 нм. Сравнительный раствор готовят так же, как и эталонные растворы, только без добавления раствора железо-аммониевых квасцов.

#### *2.3.1.2.3 Построение градуировочного графика.*

Оптическую плотность приготовленных растворов определяют при длине волны 480 нм в кювете с  $l=1$  см. Оптическую плотность для каждого эталонного раствора измеряют 3 раза и вычисляют среднее арифметическое. По полученным результатам строят график  $A=f(C)$ , где ось ординат – оптическая плотность, а ось абсцисс – концентрация эталонных растворов в ммоль/л.

#### *2.3.1.2.5 Изотерма адсорбции ионов $Fe^{3+}$ .*

Для построения изотермы адсорбции, адсорбент массой 1,0 г помещают в растворы с концентрацией 3, 30, 60, 90, 120, 150 мг / л ионов  $Fe^{3+}$ , объемом 100 мл, и адсорбцию проводят в течение 30 минут. После выдержки указанного времени растворы фильтруют через “белый фильтр”. 40 мл отфильтрованного раствора берут пипеткой и переносят в мерную колбу объемом 50 мл, добавляют 3-4 капли конц.  $HNO_3$ , 5 мл 10% тиоцианата калия, доводят до метки дистиллированной водой и определяют оптическую плотность на спектрофотометре.

### **2.3.3 Определение адсорбционной способности исследуемых адсорбентов по отношению к катионному красителю метиленовому голубому**

*2.3.3.1 Приготовление основного стандартного раствора метиленового голубого с концентрацией 0,5 г/дм<sup>3</sup>.*

В мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> помещают 0,5 г метиленового голубого, и растворяют в 0,2 – 0,3 дм<sup>3</sup> дистиллированной воде, после

доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

#### *2.3.3.2 Построение градуировочного графика.*

Перед построением градуировочного графика необходимо приготовить рабочий раствор (I) с концентрацией  $50 \text{ мг/дм}^3$  из основного стандартного раствора с десятикратным разбавлением дистиллированной водой.

Для построения градуировочного графика готовят растворы сравнения. Для этого в 7 мерных колб, вместимостью  $25 \text{ см}^3$  каждая, вводят  $0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 \text{ см}^3$  раствора метиленового голубого, после чего объемы доводят дистиллированной водой до метки. Полученные растворы содержат соответственно:  $1; 2; 4; 6; 8; 10; 12 \text{ мг/дм}^3$  метиленового голубого. Оптическую плотность  $D$  приготовленных растворов сравнения замеряют на спектрофотометре с длиной волны  $\lambda = 663 \text{ нм}$  в кюветах с расстоянием между рабочими гранями  $10 \text{ мм}$ . В качестве контрольного раствора применяют дистиллированную воду.

#### *2.3.3.4 Изотерма адсорбции МГ.*

В мерную колбу с вместимостью  $50 \text{ см}^3$  приливают по  $0,5; 5; 10; 15; 20; 25; 30 \text{ см}^3$  основного стандартного раствора МГ  $0,5 \text{ г/дм}^3$ , доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор переносят в плоскодонные колбы с вместимостью  $250 \text{ см}^3$ . Концентрация МГ в плоскодонных колбах составляет  $5; 50; 100; 150; 200; 250; 300 \text{ мг/дм}^3$  соответственно. Поглощают по  $1,0 \pm 0,001 \text{ г}$  экспериментального адсорбента в плоскодонных колбах, содержащих приготовленные растворы МГ. Продолжительность времени адсорбции составляет  $30 \text{ минут}$ . После прошествия заданного времени растворы центрифугируют со скоростью  $6000 \text{ об/мин}$  в течение  $10 \text{ мин}$ . Остаточную концентрацию метиленового голубого в фильтрате определяют спектрофотометрическим методом при  $\lambda = 663 \text{ нм}$  и длине кювета  $l = 10 \text{ мм}$ .

## 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Вещественный состав исследуемых адсорбентов

#### 3.1.1 Химический состав исследуемых адсорбентов

##### 3.1.1.1 Химический состав шунгита Зажогинского месторождения

С помощью энергодисперсионного анализа проведенного с применением растрового электронного микроскопа (РЭМ), совмещенного с энергодисперсионным микроанализатором FEI Quanta 600 FEG установлен химический состав шунгита Зажогинского месторождения (рис. 3.1. и табл. 3.1.)

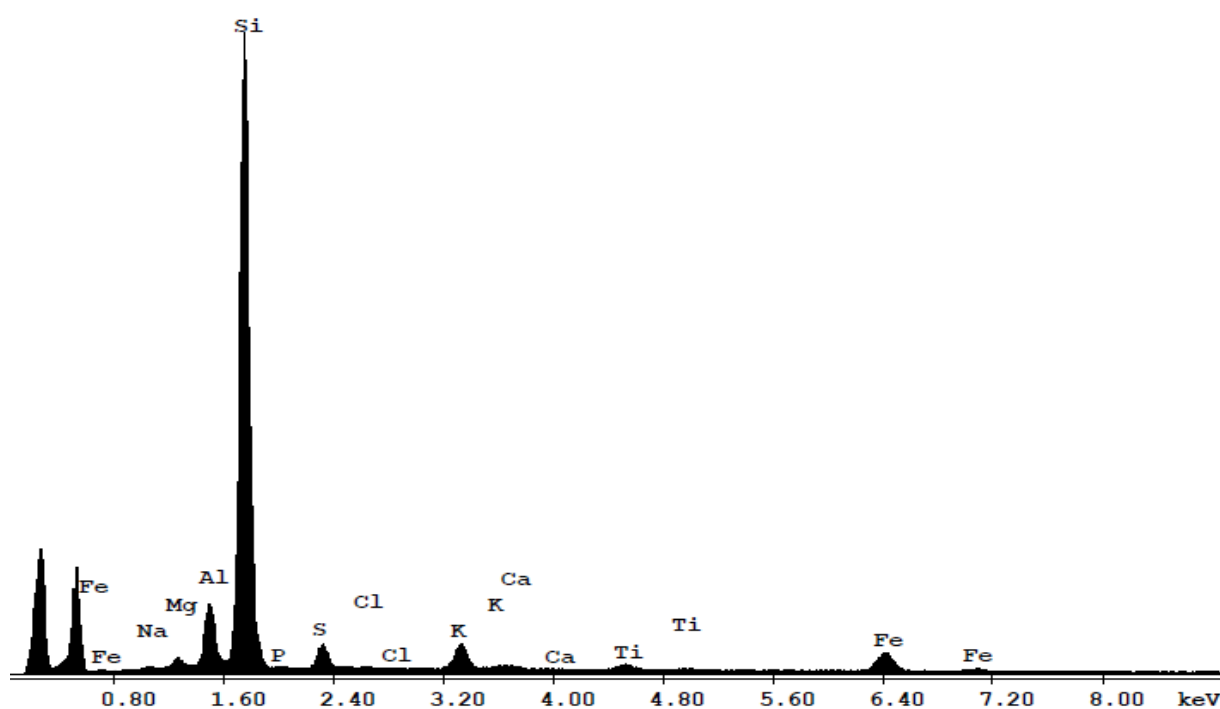


Рис. 3.1. Энергодисперсионный спектр шунгита Зажогинского месторождения

Таблица 3.1. Химический (элементный и оксидный) состав шунгита Зажогинского месторождения

Элементный состав	Содержание, масс.%	Оксидный состав	Содержание, масс.%
С	43,56	-	-
О	22,93	-	-

Na	0,17	Na <sub>2</sub> O	0,35
Mg	0,58	MgO	1,46
Al	2,78	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,84
Si	24,47	SiO <sub>2</sub>	77,49
P	0,07	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,27
S	1,28	SO <sub>3</sub>	5,05
Cl	0,08	Cl <sub>2</sub> O	0,15
K	1,29	K <sub>2</sub> O	2,18
Ca	0,19	CaO	0,37
Ti	0,41	TiO <sub>2</sub>	0,90
Fe	2,18	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,94
Всего	100,00	Всего	100,00

Из данных химического анализа следует, что в шунгите Зажогинского месторождения присутствует большее содержание SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O. В составе шунгита тяжелые металлы, как Hg, As, Cd не обнаружены.

Химический (элементный и оксидный) состав шунгита отличается от ранее опубликованных данных.

### 3.1.1.2 Химический состав крымской бентонитовой глины Кудринского месторождения

Химический (элементный и оксидный) состав крымской бентонитовой глины Кудринского месторождения представлен в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Химический (элементный и оксидный) состав крымской бентонитовой глины Кудринского месторождения

Элементный состав	Содержание, масс. %	Оксидный состав	Содержание, масс. %
O	48,3700	-	-
Na	0,0422	Na <sub>2</sub> O	0,0569



Mg	4,2200	MgO	6,9900
Al	10,8100	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,4200
Si	28,8600	SiO <sub>2</sub>	61,7400
P	0,0135	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0135
S	0,0111	SO <sub>3</sub>	0,0277
K	0,2470	K <sub>2</sub> O	0,2980
Ca	4,8000	CaO	6,7200
Ti	0,1270	TiO <sub>2</sub>	0,2120
Fe	2,2400	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2000
Zn	0,0842	ZnO	0,1050
Sr	0,0531	SrO	0,0628
Ru	0,0380	RuO <sub>4</sub>	0,0500
Zr	0,0153	ZrO <sub>2</sub>	0,0206
Pd	0,0136	PdO	0,0157
Rh	0,0105	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0129
Th	0,0083	ThO <sub>2</sub>	0,0095
Ag	0,0079	Ag <sub>2</sub> O	0,0085
Bi	0,0050	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0056
Pt	0,0042	PtO <sub>2</sub>	0,0049
Nb	0,0034	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0048
Pb	0,0036	PbO	0,0039
Pu	0,0030	PuO <sub>2</sub>	0,0034
Ga	0,0022	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0030
Mn	0,0023	MnO	0,0030
Co	0,0012	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,0017
Au	0,0015	Au <sub>2</sub> O	0,0015
Ni	0,0010	NiO	0,0013
Y	0,00094	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0012
Bcero	100,00	Bcero	100,00

Результаты представленные в таблице 3.2 свидетельствует о том, что в бентонитовая глина на 61,74 масс. % состоит из SiO<sub>2</sub>, 20,42 масс. % из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6,99 масс. % из MgO и 6,72 масс. % из CaO.

### 3.1.1.3 Химический состав адсорбционно-активного материала

Химический (элементный и оксидный) состав адсорбционно-активного материала представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Химический (элементный и оксидный) состав адсорбционно-активного материала

Элементный состав	Содержание, масс.%	Оксидный состав	Содержание, масс.%
C	27,71	-	
O	30,46	-	
Na	0,19	Na <sub>2</sub> O	0,32
Mg	0,91	MgO	1,92
Al	4,92	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,74
Si	25,23	SiO <sub>2</sub>	68,19
S	0,62	SO <sub>3</sub>	2,01
K	1,71	K <sub>2</sub> O	2,48
Ca	4,01	CaO	6,33
Ti	0,47	TiO <sub>2</sub>	0,92
Fe	3,25	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,28
Cu	0,34	CuO	0,41
Zn	0,061	ZnO	0,091
Sr	0,047	SrO	0,049
Ru	0,031	RuO <sub>4</sub>	0,040
Zr	0,010	ZrO <sub>2</sub>	0,015
Pd	0,010	PdO	0,010

Rh	0,009	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,010
Bi	0,0041	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0046
Pt	0,0021	PtO <sub>2</sub>	0,0024
Nb	0,0019	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,002
Pu	0,0015	PuO <sub>2</sub>	0,0015
Ga	0,0011	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0013
Mn	0,0009	MnO	0,001
Co	0,0007	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,0009
Au	0,0001	Au <sub>2</sub> O	0,0006
Всего	100,00	Всего	100,00

### 3.1.2 Минералогический состав исследуемых адсорбентов

С помощью метода рентгенофазового анализа выявлен минералогический состав исследуемых адсорбентов. Рентгеновские порошковые дифрактограммы исследуемых адсорбентов представлены на рисунках 3.2, 3.3.

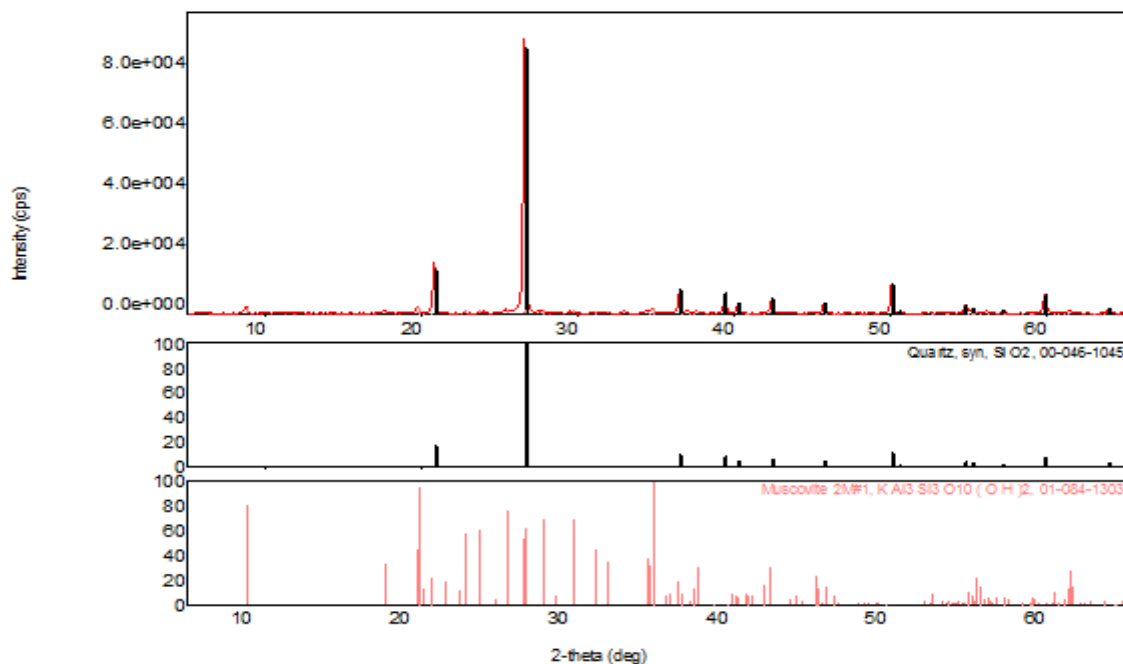


Рис. 3.2. Рентгеновская порошковая дифрактограмма шунгита  
Зажогинского месторождения

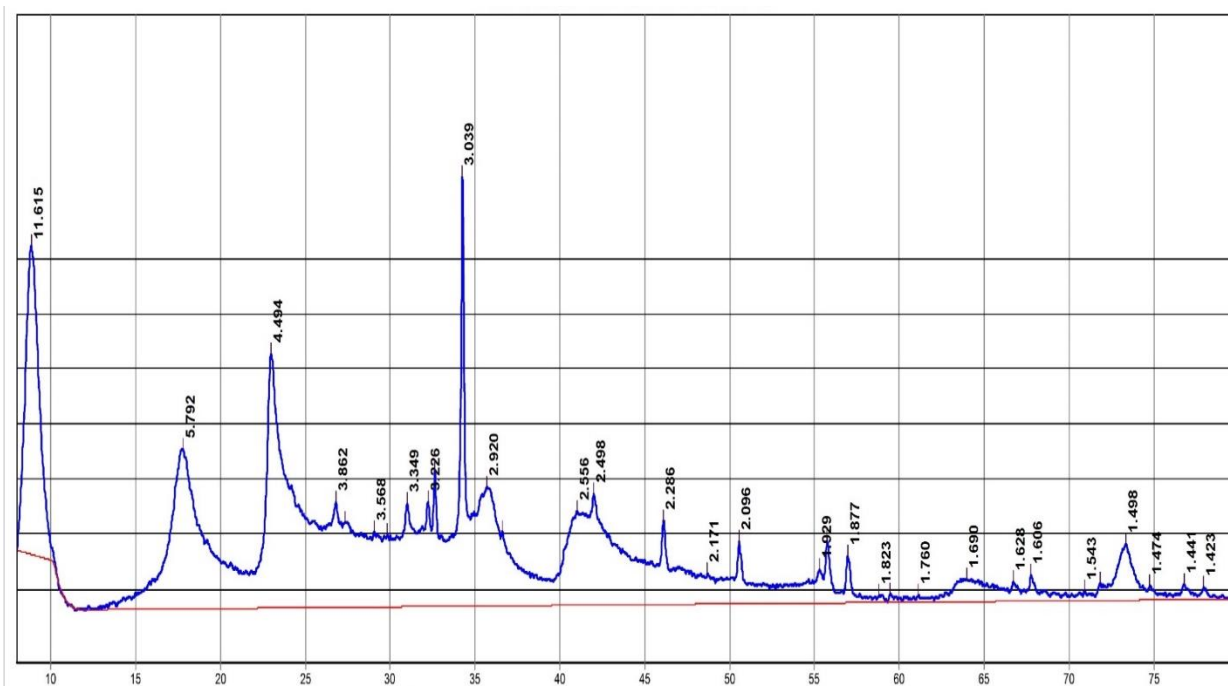


Рис. 3.3. Рентгеновская порошковая дифрактограмма бентонитовой глины  
Кудринского месторождения республики Крым

Массовое содержания минералов в исследуемых адсорбентах приведено в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Минералогический состав исследуемых адсорбентов

Минералы	Содержание, масс. %	
	Наименование адсорбентов	
	Шунгит	Бентонитовая глина
Монтмориллонит	-	78
Кальцит	-	11
Доломит	-	5
Хлорит	-	4
Кварц	61,5	2
Мусковит	38,5	-
Всего	100	100

Из таблицы 3.4 установлено, что шунгит Зажогинского месторождения содержит в своем составе следующие минералы: кварц и мусковит в количестве 61,5 и 38,5 масс. %.

Бентонитовая глина представлен монтмориллонитом, содержание которого достигает 78 масс. %. В составе также содержится кальцит и доломит в количестве 11 и 5 масс. % соответственно. Содержание хлорита и кварца невысокое, составляет 7 и 4 масс. % соответственно.

### 3.1.3 Гранулометрический состав исследуемых адсорбентов

Гистограммы распределение по размерам микрочастиц исследуемых адсорбентов представлены на рисунках 3.5, 3.6 и 3.7.

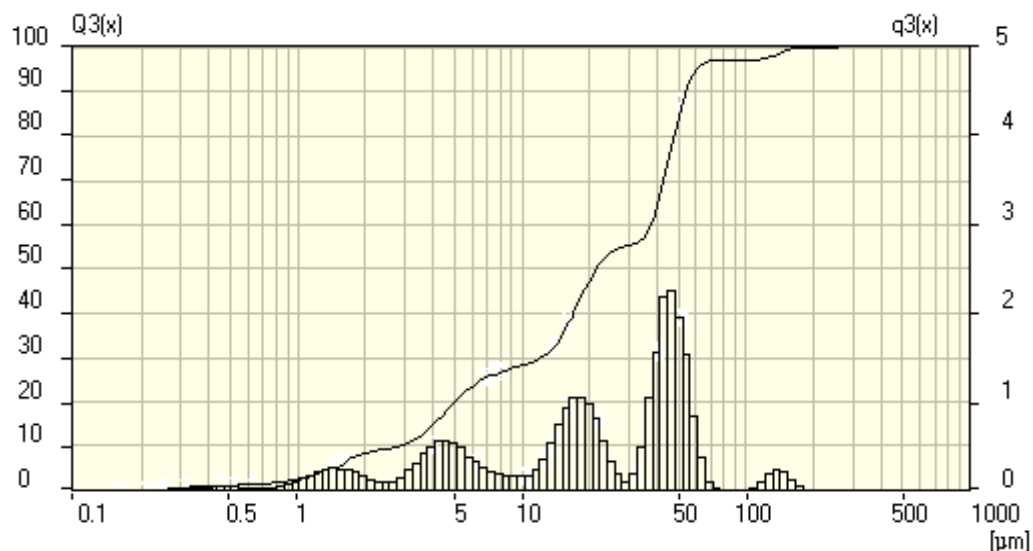


Рис. 3.5. Распределение по размерам микрочастиц шунгита

*Интегральная кривая и гистограмма: интегральная кривая в координатах  $Q3(x)=f(\mu m)$  (левая шкала) - каждая точка на кривой, сколько % образца имеет размер частиц меньше либо равно данному. Гистограмма в координатах  $q3(x)=f(\mu m)$  (правая шкала) - количество образца с данным размером частиц.*

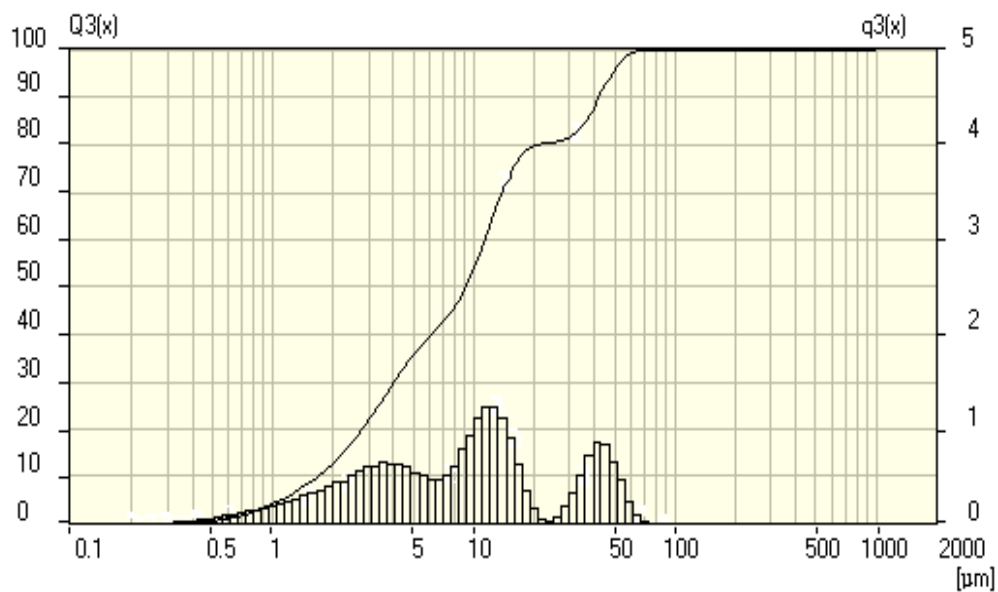


Рис. 3.6. Распределение по размерам микрочастиц бентонитовой глины

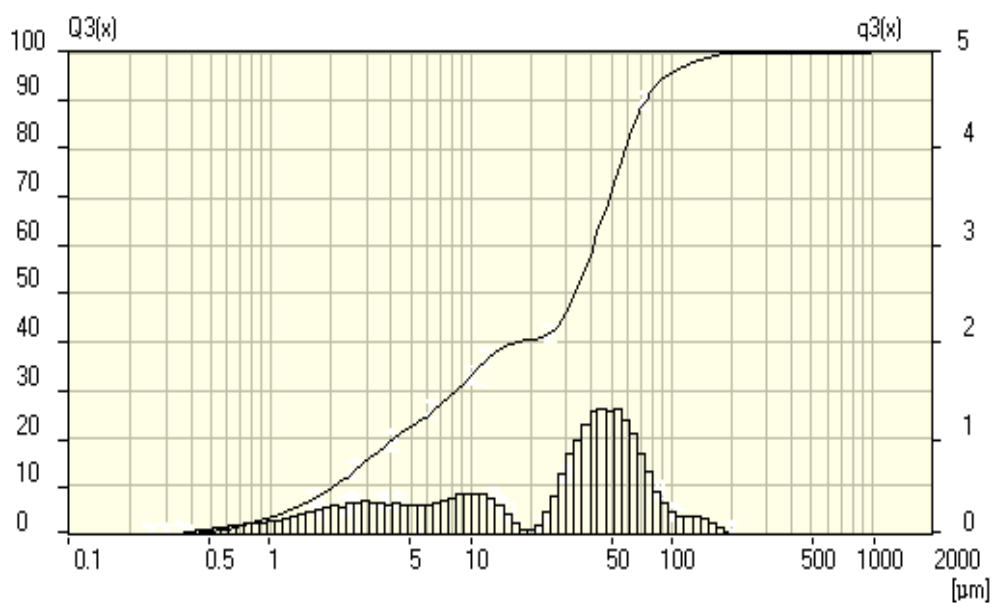


Рис. 3.7. Распределение по размерам микрочастиц адсорбционно-активного материала

При анализе гранулометрического состава выявлено средний размер частиц исследуемых адсорбентов, который приведен в таблице 3.5.

Таблица 3.5. Гранулометрические характеристики исследуемых адсорбентов

Характеристики	Исследуемые адсорбенты		
	Шунгит	Бентонитовая глина	Адсорбционно- активный материал
Средний размер частиц, мкм	29,52	14,28	35,41

### 3.2 Структурно-морфологические характеристики исследуемых адсорбентов

Результаты о структурно-морфологической характеристике исследуемых адсорбентов проведенные на сканирующем электронном микроскопе совместно с энергодисперсионным анализом приведены на рисунках 3.8, 3.9 и 3.10.

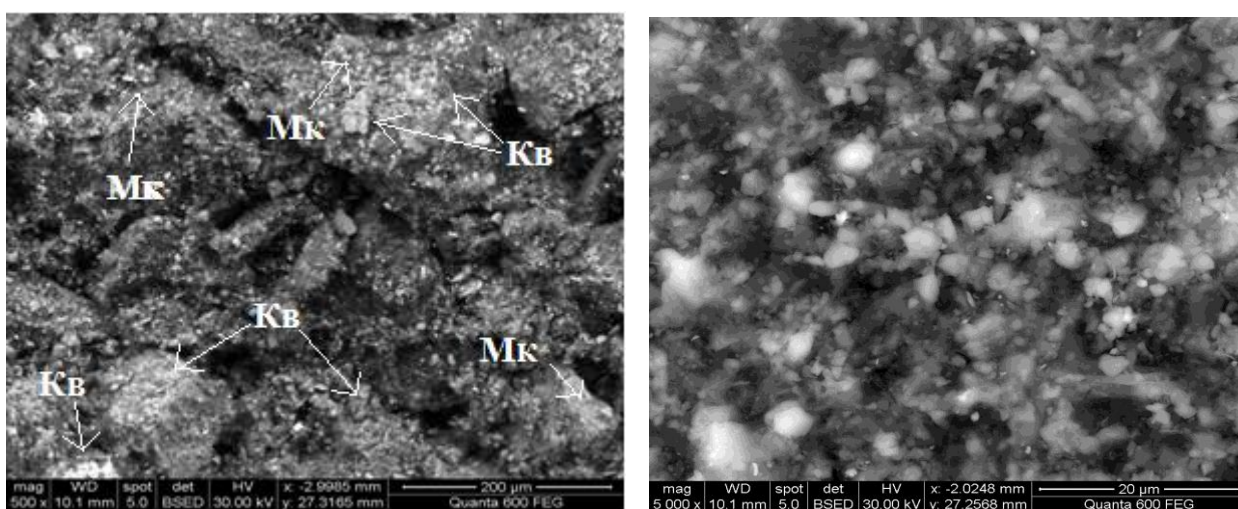


Рис. 3.8. Электронные микрофотографии шунгита Зажогинского месторождения

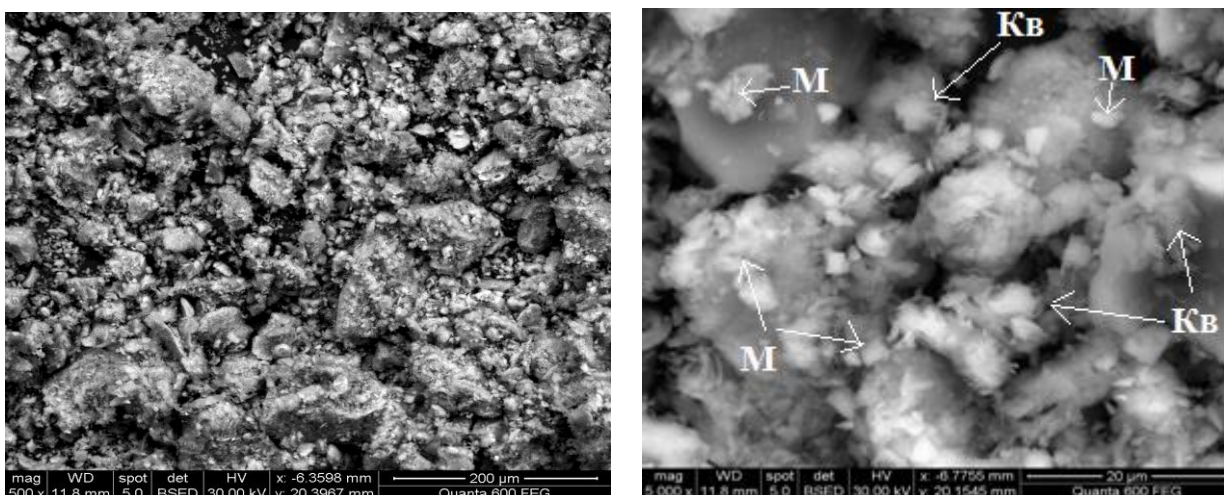


Рис. 3.9. Электронные микрофотографии крымской бентонитовой глины Кудринского месторождения

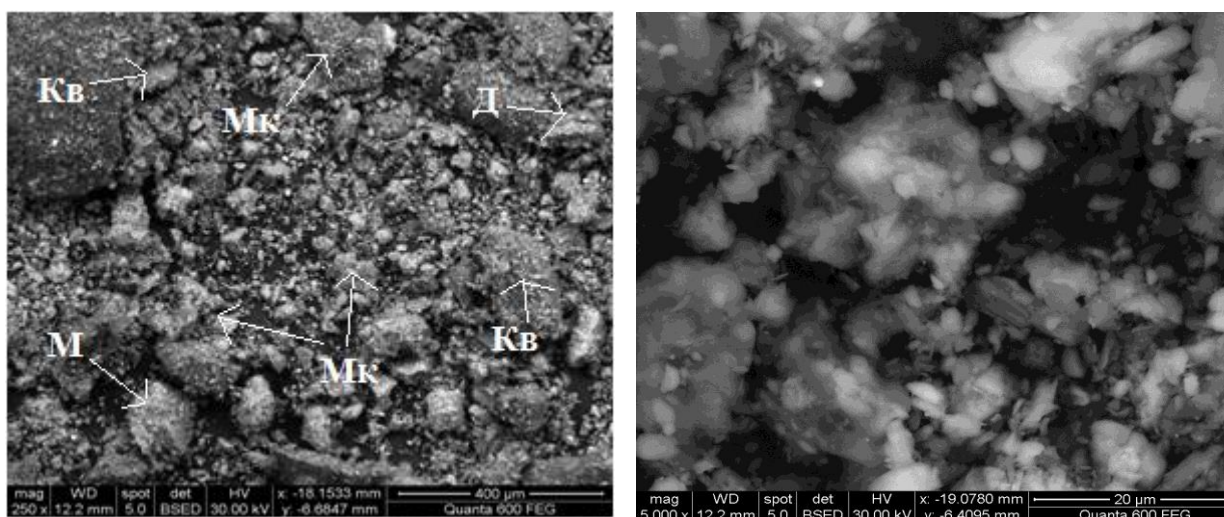


Рис. 3.10. Электронные микрофотографии адсорбционно-активного материала

На рисунке 3.8. монокристаллы кварца зафиксированы в виде неправильных изометричных зёрен, сросшиеся с зёрнами других минералов, также наблюдаются отдельные кристаллы мусковита (отмечены на рис.3.8. буквами «Мк»).

На рисунке 3.9. представлены отдельные листоподобные монокристаллы монтмориллонита (отмечены на рис.3.9. буквами «М»). Размер отдельных листоподобных монокристаллов и их агрегатов находится в пределах от 5 до 10 мкм.

На рисунке 3.10. наблюдается кристаллы кварца, монтмориллонита. На электронных микрофотографиях можно увидеть и кристаллы мусковита в



виде сплошных листовато-зернистых или чешуйчатых массах, отмеченные буквой «Мк», а также кристаллы доломита «Д».

### 3.3 Текстурные характеристики исследуемых адсорбентов

Важной характеристикой адсорбента является удельная поверхность, обуславливающая его активность. Измерения удельной поверхности и пористости проведены методом низкотемпературной адсорбции азота на поверхности и в порах при температуре кипения жидкого азота на газо-адсорбционном анализаторе удельной площади поверхности TriStar II 3020.

#### 3.3.1 Текстурные характеристики шунгита Зажогинского месторождения

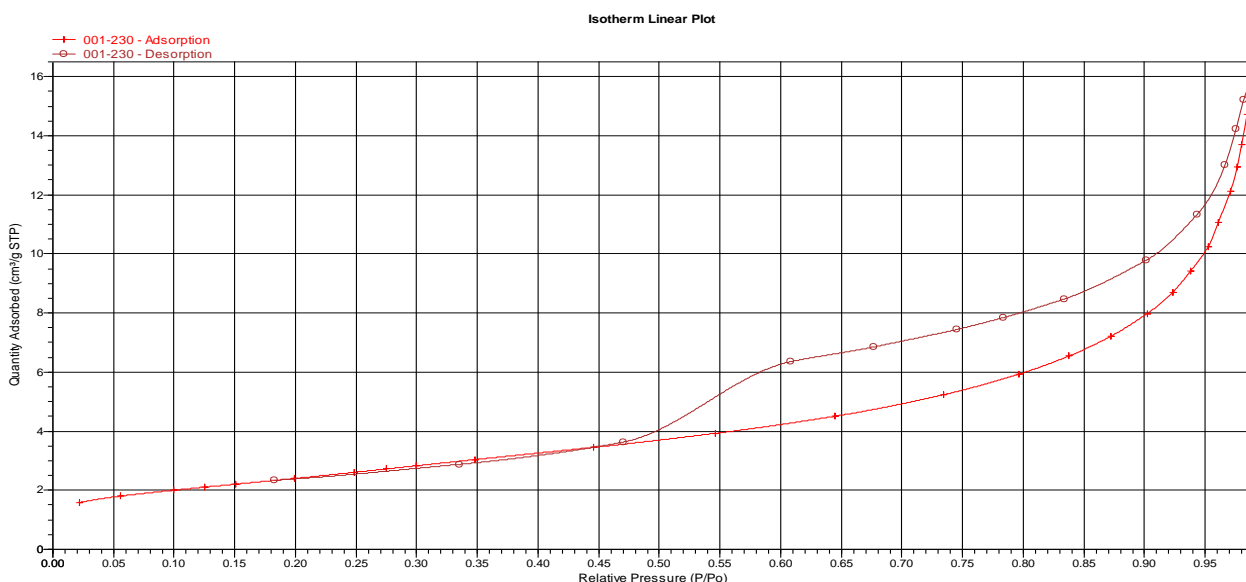


Рис. 3.11. Изотерма адсорбции и десорбции азота образца шунгита (Ось «Х» - относительное давление  $P/P_0$ , где  $P$  - измеряемое давление,  $P_0$  - давление насыщения; ось «У» - количество адсорбированного газа).

Данный вид изотерм можно отнести ко II типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (классификация БДДТ). II тип изотермы характерна для обратимой адсорбции на непористых или макропористых адсорбентах по механизму полимолекулярной адсорбции. По форме петли гистерезиса изотерма относится к типу H3 по классификации ИЮПАК. Тип H3 характерен для адсорбентов, состоящих из

ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ЧАСТИЦ.

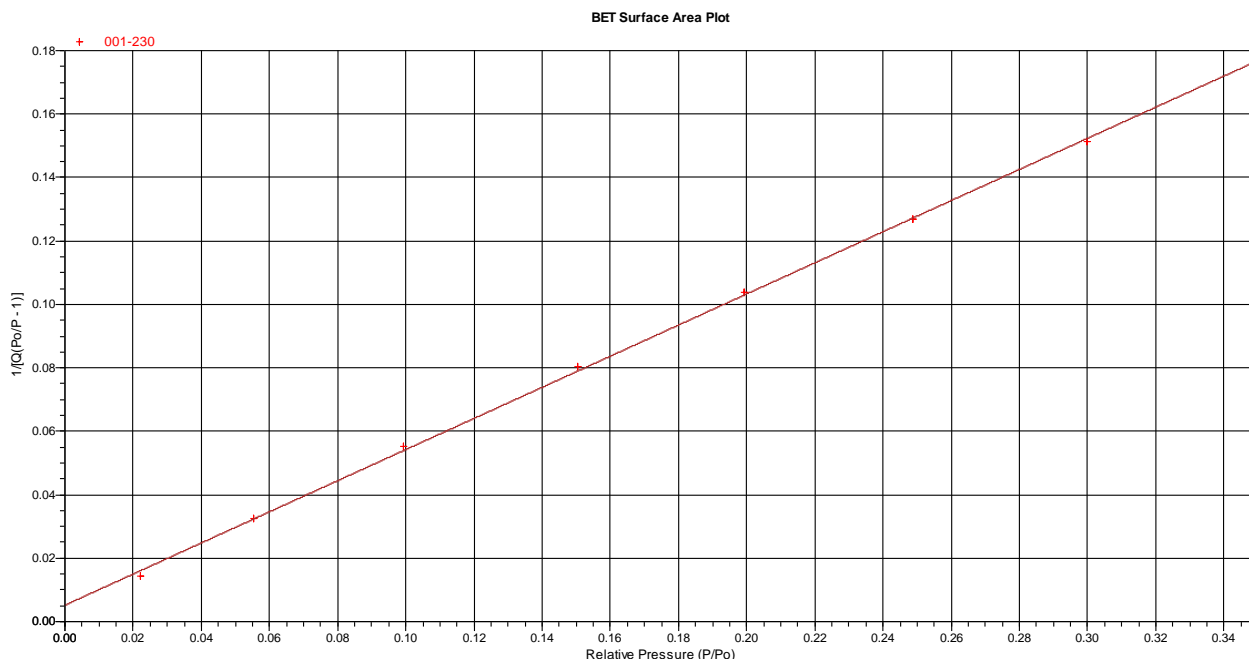


Рис. 3.12. Зависимость удельной поверхности от величины парциального давления азота по пятиточечному методу БЭТ.

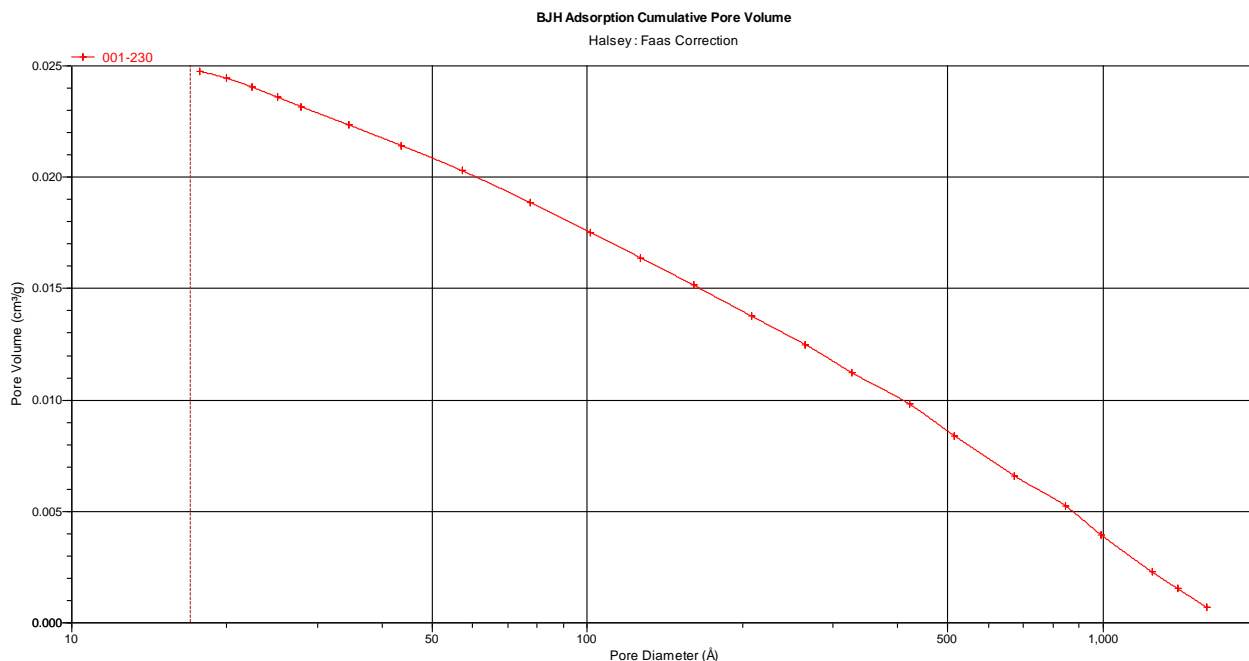


Рис. 3.13. Зависимость диаметра пор от суммарного объема пор в образце (по оси X-диаметр пор (Å), по оси Y – объем пор (см³/г))

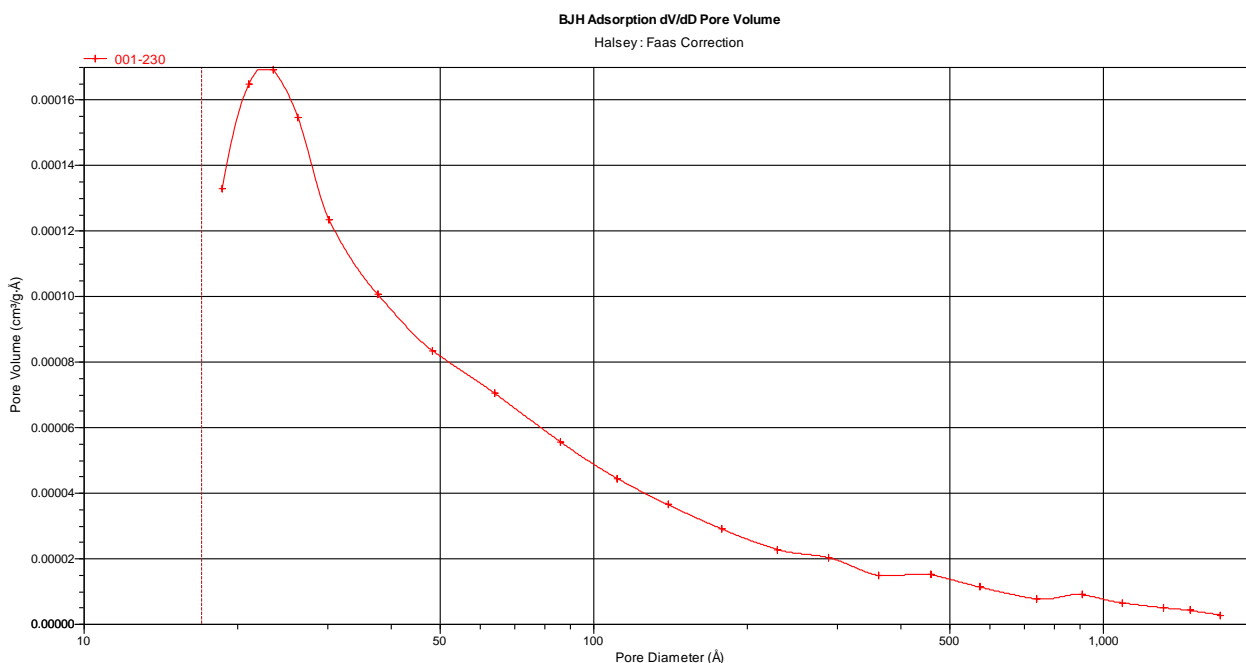


Рис. 3.14. Дифференциальная зависимость распределения пор по размерам.

Таблица 3.6. Текстуальные характеристики шунгита Зажогинского месторождения

Масса образца:	1,1217 г
Удельная поверхность исследуемого образца по однотоочечному методу БЭТ в точке $P/P_0 = 0.299$ :	8.62 м²/г
Удельная поверхность исследуемого образца по пятиточечному методу БЭТ:	8.78 м²/г
Объем пор в образце при давлении $P/P_0 = 0.984$ :	0.023 см³/г
Средний размер пор в образце:	103.7 Å

### 3.3.2 Текстуальные характеристики бентонитовой глины Кудринского месторождения республики Крым

Данный вид изотерм бентонитовой глины можно отнести ко II типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (классификация БДДТ). II тип изотермы характерна для обратимой адсорбции на непористых или макропористых адсорбентах по механизму полимолекулярной адсорбции.

Де Бэр выделил пять типов петель гистерезиса, которые он относит к различным формам пор. По классификации Де Бэра гистерезис соответствует В типу. Гистерезис типа В - относится к щелевидным порам.

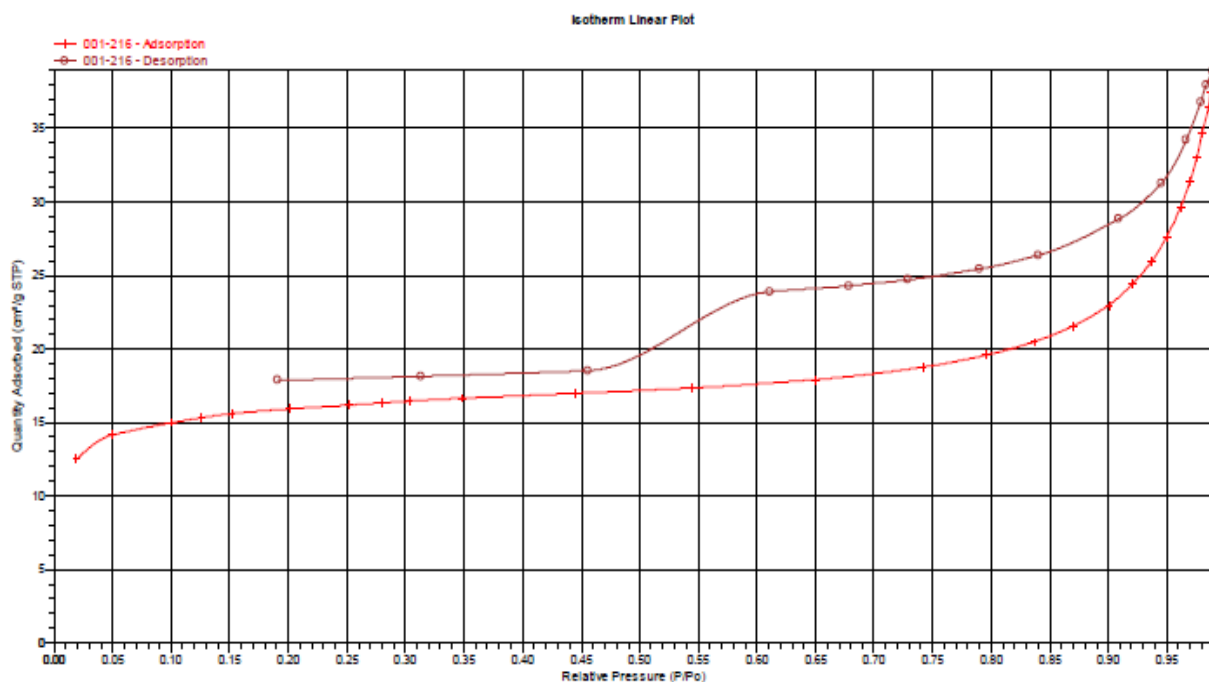


Рис. 3.15. Изотерма адсорбции и десорбции азота образца бентонитовой глины. (Ось «X» - относительное давление  $P/P_0$ , где  $P$  - измеряемое давление,  $P_0$  - давление насыщения; ось «Y» - количество адсорбированного газа).

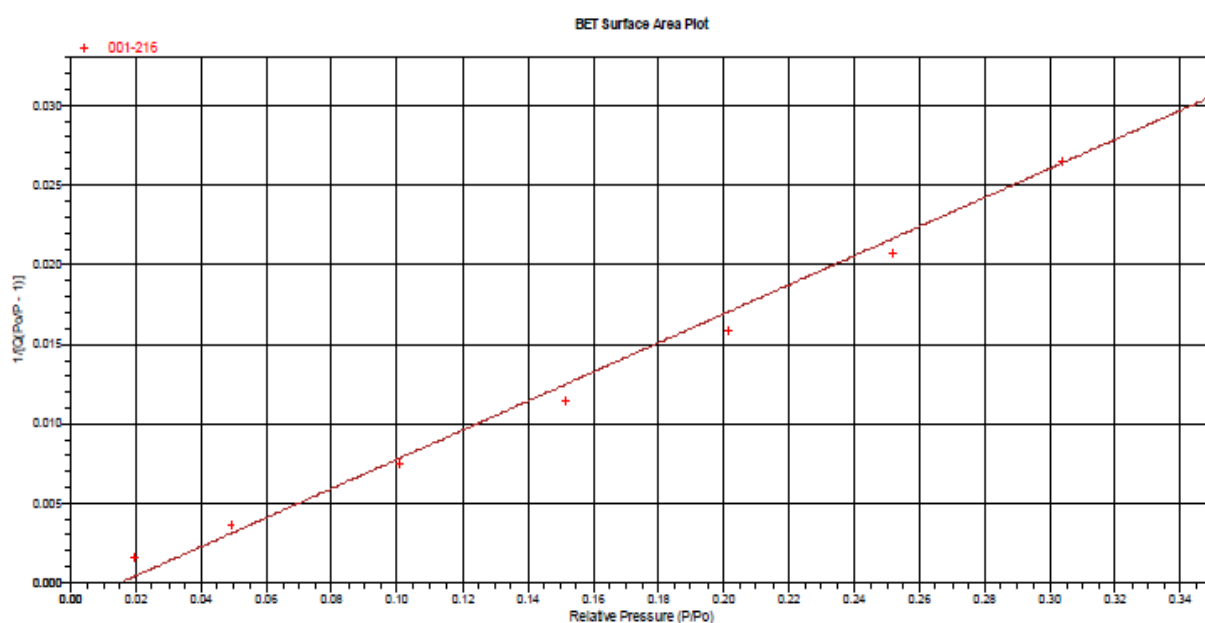


Рис. 3.16. Зависимость удельной поверхности от величины парциального давления азота по пятиточечному методу БЭТ.

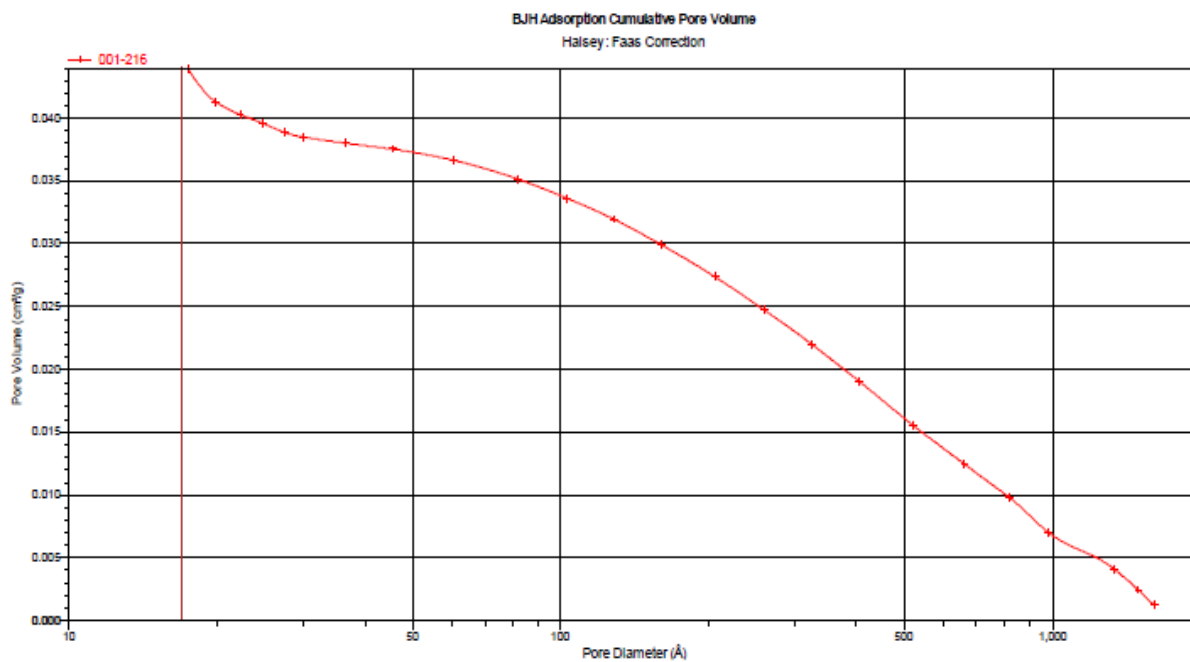


Рис. 3.17. Зависимость диаметра пор от суммарного объема пор в образце (по оси X-диаметр пор (Å), по оси Y – объем пор (см<sup>3</sup>/г))

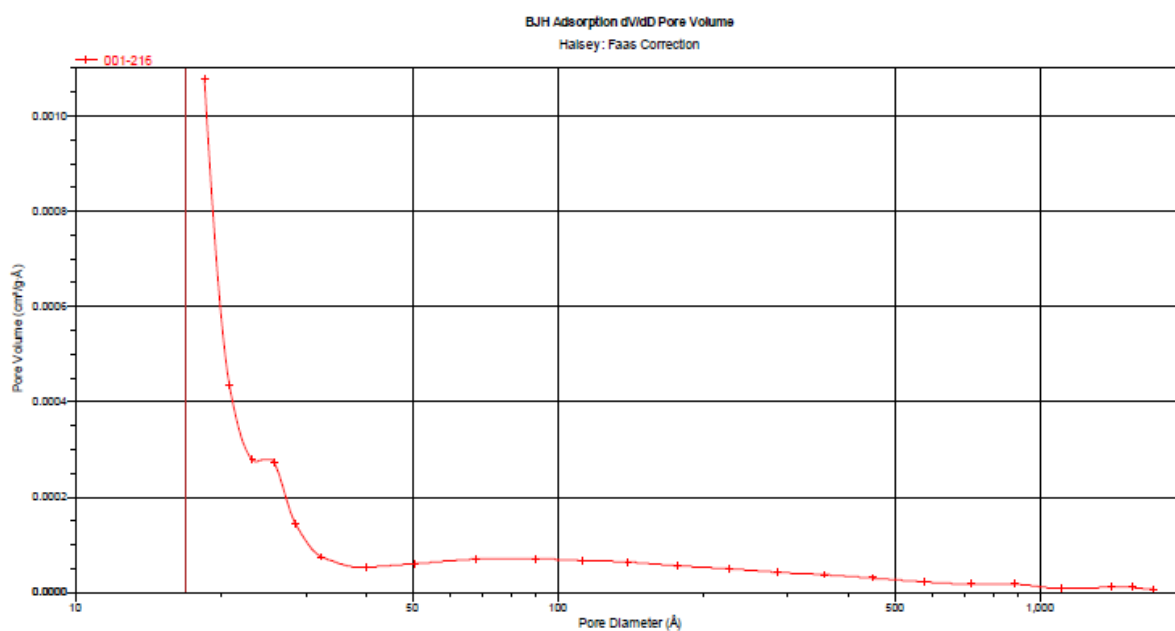


Рис. 3.18. Дифференциальная зависимость распределения пор по размерам.

Таблица 3.8. Текстуальные характеристики адсорбционно-активного материала

Масса образца:	0,1617 г
Удельная поверхность исследуемого образца по однотоочечному методу БЭТ в точке $P/P_0 = 0.304$ :	41.45 м <sup>2</sup> /г
Удельная поверхность исследуемого образца по пятиточечному методу БЭТ:	40.62 м <sup>2</sup> /г
Объем пор в образце при давлении $P/P_0 = 0.981$ :	0.053 см <sup>3</sup> /г
Средний размер пор в образце:	53.8 Å

### 3.3.3 Текстуальные характеристики адсорбционно-активного материала

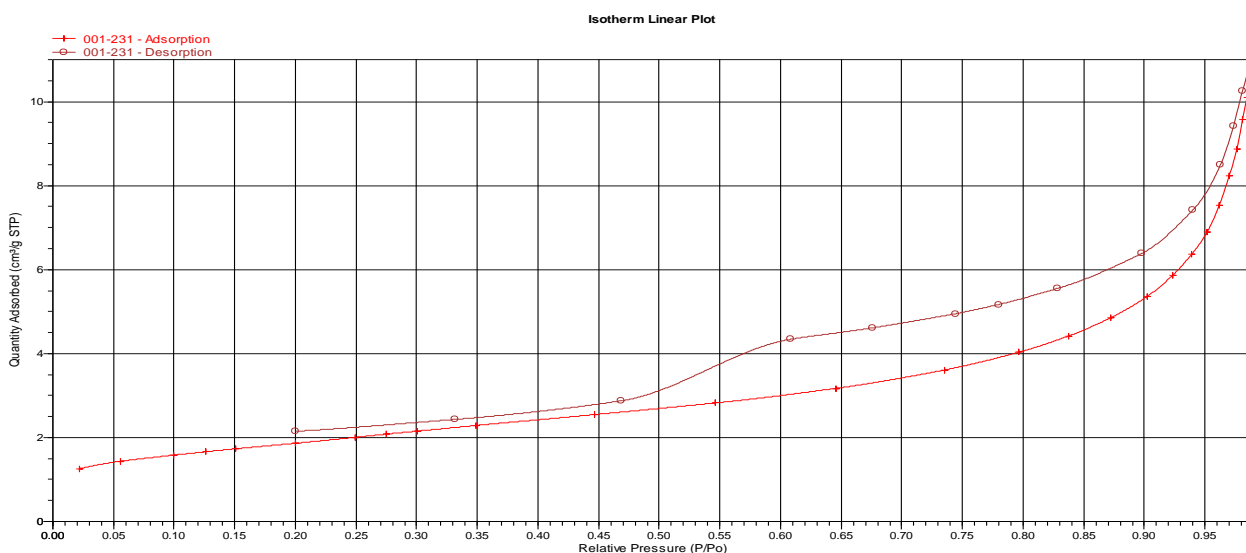


Рис. 3.19. Изотерма адсорбции и десорбции азота образца адсорбционно-активного материала. (Ось «Х» - относительное давление  $P/P_0$ , где  $P$  - измеряемое давление,  $P_0$  - давление насыщения; ось «У» - количество адсорбированного газа).

Изотерма адсорбции и десорбции азота по классификации С.Брунаэра, Л.Деминга, У.Деминга, Э.Теллера соответствует II типу, то есть, такая изотерма присуща непористым или макропористым адсорбентам. Этот тип изотерм представляет свободную моно-полислойную адсорбцию. Точка

начала прямолинейного среднего участка изотермы обычно используется для определения относительного давления, при котором завершается адсорбция монослоя.

Де Бэр выделил пять типов петель гистерезиса, которые он относит к различным формам пор. По классификации Де Бэра гистерезис соответствует А типу. Гистерезис типа А - относится к порам цилиндрической формы.

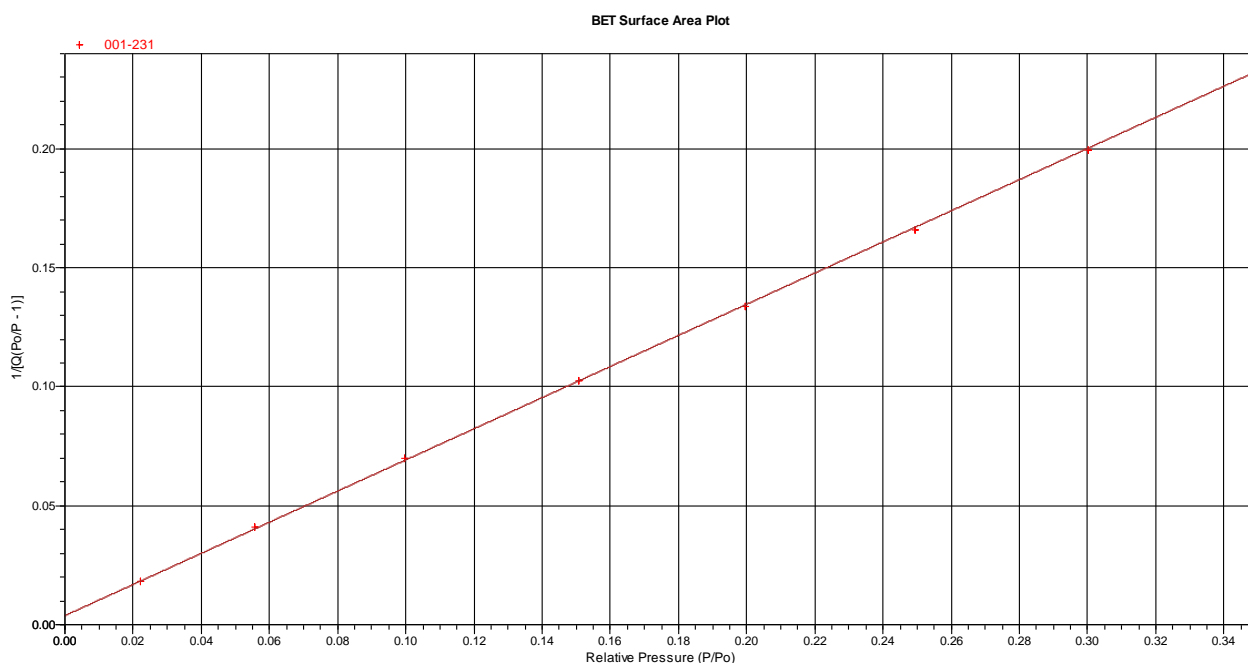


Рис. 3.20. Зависимость удельной поверхности от величины парциального давления азота по пятиточечному методу БЭТ.





Таблица 3.8. Текстуальные характеристики адсорбционно-активного материала

Масса образца:	0.1358 г
Удельная поверхность исследуемого образца по однотоочечному методу БЭТ в точке $P/P_0 = 0.300$ :	57.13 м <sup>2</sup> /г
Удельная поверхность исследуемого образца по пятиточечному методу БЭТ:	58,49 м <sup>2</sup> /г
Объем пор в образце при давлении $P/P_0 = 0.984$ :	0.016 см <sup>3</sup> /г
Средний размер пор в образце:	81.6 Å

## 2.3 Определение адсорбционной способности исследуемых адсорбентов

### 2.3.1 Определение адсорбционной способности исследуемых адсорбентов по отношению к ионам Fe<sup>3+</sup>

На исследуемых адсорбентах изучалась адсорбционная способность по отношению к ионам Fe<sup>3+</sup>. В таблице 3.10. представлены экспериментальные данные зависимости концентрации и оптической плотности модельного раствора при длине волны  $\lambda=480$  нм.

Таблица 3.10. Зависимость оптической плотности модельного раствора от концентрации ионов Fe<sup>3+</sup>.

№	C, мг/дм <sup>3</sup>	A
1	0,5	0,07
2	1	0,1198
3	1,5	0,1778
4	2	0,238
5	2,5	0,2907
6	3,5	0,4136
7	5	0,6003

По результатам таблицы 3.10, строят градуировочный график. Линейная зависимость оптической плотности модельного раствора от концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  представлена на рисунке 3.23.

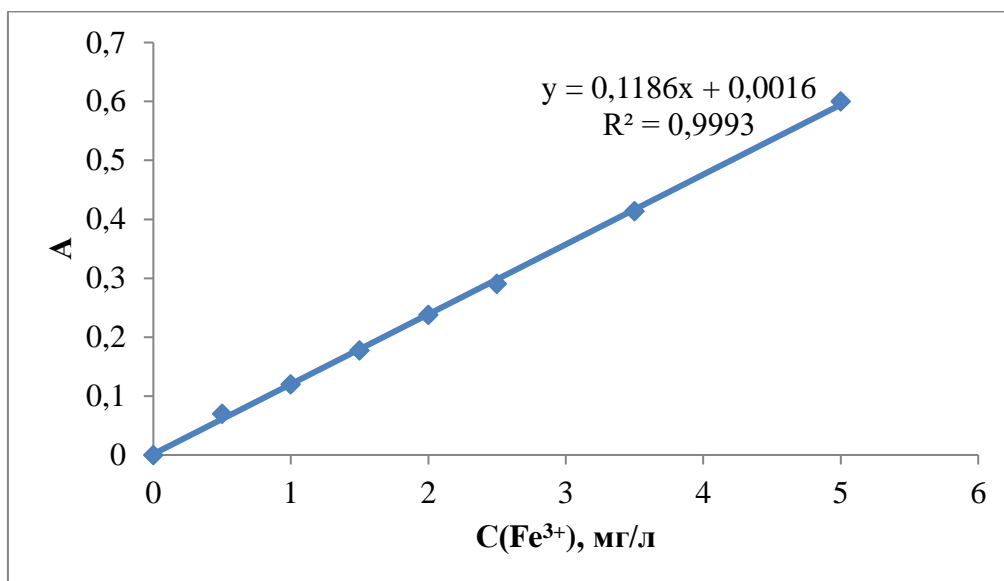


Рис. 3.23. Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$

По градуировочному графику, зная оптическую плотность (A), вычисляют концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в состоянии равновесия по следующей формуле:

$$C_e = \frac{A - 0,0016}{0,1186} \quad , \quad (3.1)$$

где  $C_e$  – равновесная концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , мг/дм<sup>3</sup>; числа 0,0016 и 0,1186 – коэффициенты, полученные из линейного уравнения градуировочного графика.

Расчет скорости адсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $v$ ) исследуемым адсорбентом определяют по формуле:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad , \quad (3.2)$$

где  $\Delta C$  – разность между исходной и равновесной концентрацией в определенном интервале времени адсорбции;  $\Delta \tau$  – определенный интервал

времени адсорбции, мин.

Эффективность адсорбции рассчитывается по формуле:

$$\alpha = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100\% \quad , \quad (3.3)$$

где,  $C_i$  – исходная концентрация ионов  $Fe^{3+}$  в растворе, ммоль/л;  $C_e$  – равновесная концентрация ионов  $Fe^{3+}$ , ммоль/л.

Результаты зависимости равновесной концентрации, эффективности адсорбции и скорости адсорбции ионов  $Fe^{3+}$  от продолжительности процесса адсорбции шунгита Зажогинского месторождения, бентонитовой глины Кудринского месторождения и адсорбционно-активного материала, при соотношении сорбат : адсорбент = 100,0 см<sup>3</sup> : 1,0 г приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11. Изменение равновесной концентрации, скорости адсорбции и эффективности адсорбции ионов  $Fe^{3+}$ , от продолжительности процесса адсорбции исследуемых адсорбентов, при соотношении сорбат : адсорбент = 100,0 см<sup>3</sup> : 1,0 г.

t, мин	C <sub>i</sub> , ммоль/ л	C <sub>e</sub> , ммоль/л			v, ммоль/л*мин			Эффективность адсорбции α, %		
		Ш	КБГ	КА	Ш	КБГ	КА	Ш	КБГ	КА
0	0,089									
1		0,035	0,029	0,022	0,0539	0,0594	0,0677	60,4	66,6	75,8
5		0,031	0,026	0,017	0,0117	0,0127	0,0145	65,7	70,8	81,4
15		0,026	0,019	0,014	0,0042	0,0046	0,0050	70,7	77,7	83,9
30		0,022	0,016	0,012	0,0022	0,0024	0,0026	74,9	81,8	86,9
60		0,021	0,014	0,010	0,0011	0,0012	0,0013	76,5	83,4	88,5
120		0,020	0,014	0,009	0,0005	0,0006	0,0007	77,4	83,5	89,0

В результате исследований установлено, что исследуемые образцы, при

соотношении сорбат : адсорбент = 100,0 см<sup>3</sup> : 1,0 г, не снижают концентрацию ионов Fe<sup>3+</sup> в модельных растворах до предельно допустимой концентрации. С целью снижения концентрации ионов Fe<sup>3+</sup> до допустимых значений проводили дальнейшее исследование, направленные на увеличение соотношения сорбат : адсорбент, то есть увеличили массу сорбента.

Результаты, при соотношении сорбат : адсорбент = 100,0 см<sup>3</sup> : 1,0 г представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12. Изменение равновесной концентрации, скорости адсорбции и эффективности адсорбции ионов Fe<sup>3+</sup>, от продолжительности процесса адсорбции исследуемых адсорбентов, при соотношении сорбат-адсорбент = 100,0 см<sup>3</sup> : 1,5 г.

t, мин	C <sub>i</sub> , ммоль/ л	C <sub>e</sub> , ммоль/л			v, ммоль/л*мин			Эффективность адсорбции α, %		
		Ш	КБГ	КА	Ш	КБГ	КА	Ш	КБГ	КА
0	0,089									
1		0,027	0,022	0,013	0,0623	0,0672	0,0760	69,7	75,2	85,1
5		0,022	0,015	0,009	0,0134	0,0149	0,0161	75,2	83,6	90,1
15		0,015	0,012	0,006	0,0050	0,0051	0,0055	83,4	86,5	93,2
30		0,012	0,009	0,004	0,0026	0,0027	0,0029	86,9	89,3	95,9
60		0,011	0,008	0,002	0,0013	0,0013	0,0015	88,1	90,6	97,9
120		0,010	0,007	0,001	0,0007	0,0006	0,0007	88,5	91,8	98,6

Из данных таблицы 3.12 видно, что концентрация ионов Fe<sup>3+</sup> в модельных растворах достигла предельно допустимых концентрации. В нормативных документах, установлены требования к природным источникам питьевого водоснабжения, предельно допустимая концентрация ионов Fe<sup>3+</sup>- 0,3 мг/л или 0,005 ммоль/л. Максимальную эффективность адсорбции показал композиционный адсорбент – 98,6 масс. %, бентонитовая глина - 91,8 масс. %, шунгит - 88,5 масс. %.

Кинетика изменения концентрации ионов Fe<sup>3+</sup> в модельных растворах,

при соотношении сорбат-адсорбент =  $100,0 \text{ см}^3 : 1,5 \text{ г}$ , представлена на рисунке 3.24.

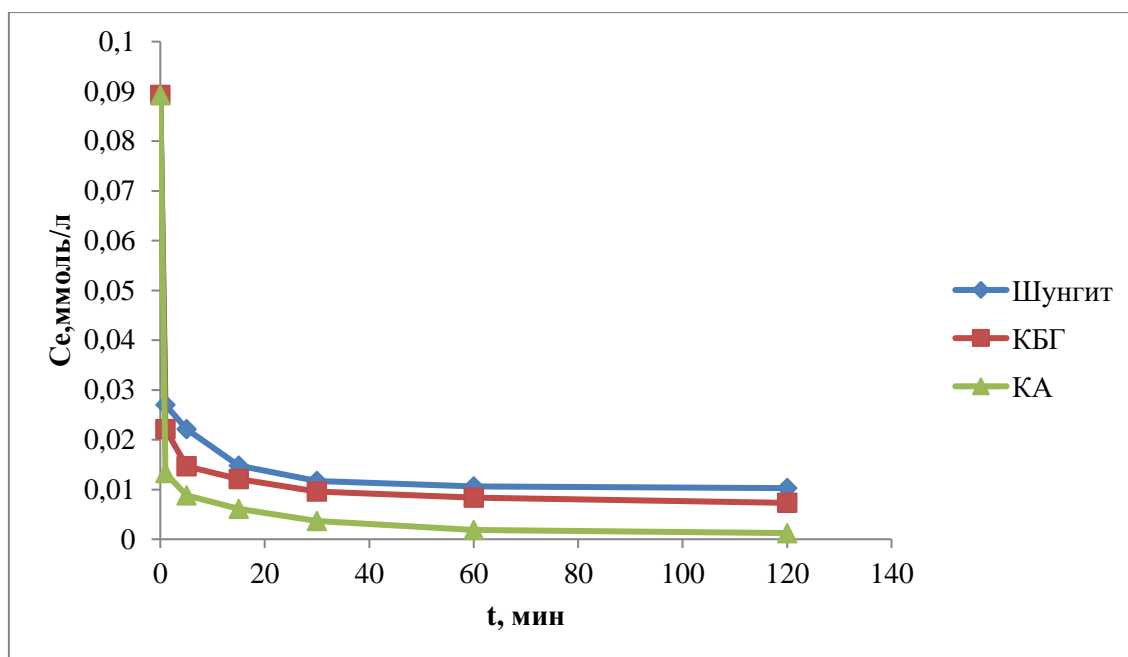


Рис. 3.24. Изменение концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  по времени

Адсорбция ионов  $\text{Fe}^{3+}$  исследуемых образцов начинается с 1 мин. После 30 мин адсорбции, устанавливается адсорбционное равновесие

Изменение скорости адсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в модельных растворах представлено на рисунке 3.25.

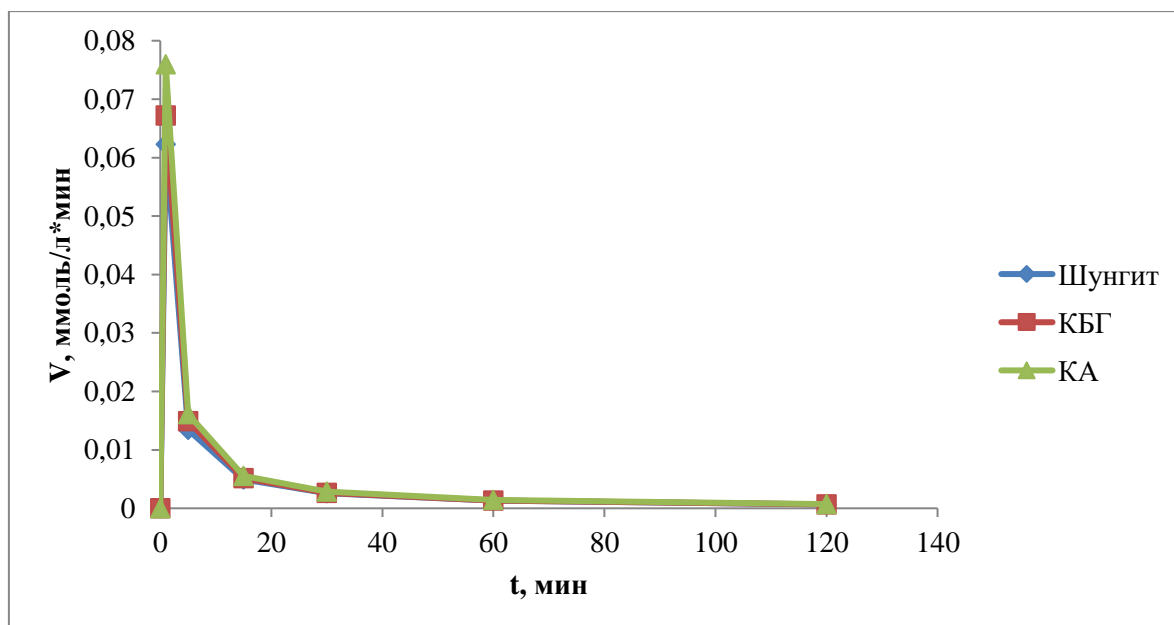


Рис. 3.25. Зависимость скорости адсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  от продолжительности процесса

Установлено, что с увеличением времени, концентрация ионов  $Fe^{3+}$  уменьшается и выходит на постоянное значение. Выявлено, что в первой же минуте процесса скорость адсорбции достигает максимального значения, далее скорость уменьшается.

*Определение параметров изотермы адсорбции ионов  $Fe^{3+}$*

Параметры изотермы адсорбции ионов  $Fe^{3+}$  исследуемым адсорбентом определяются по формулам:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m}, \quad (3.4)$$

где,  $q_e$  – адсорбционная ёмкость, ммоль/г;  $C_i, C_e$  – исходная и равновесная концентрация ионов  $Fe^{3+}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора, содержащего ионов  $Fe^{3+}$ , дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса адсорбента, г.

На рис. 3.26. представлены изотермы адсорбции ионов  $Fe^{3+}$ , на исследуемых адсорбентах.

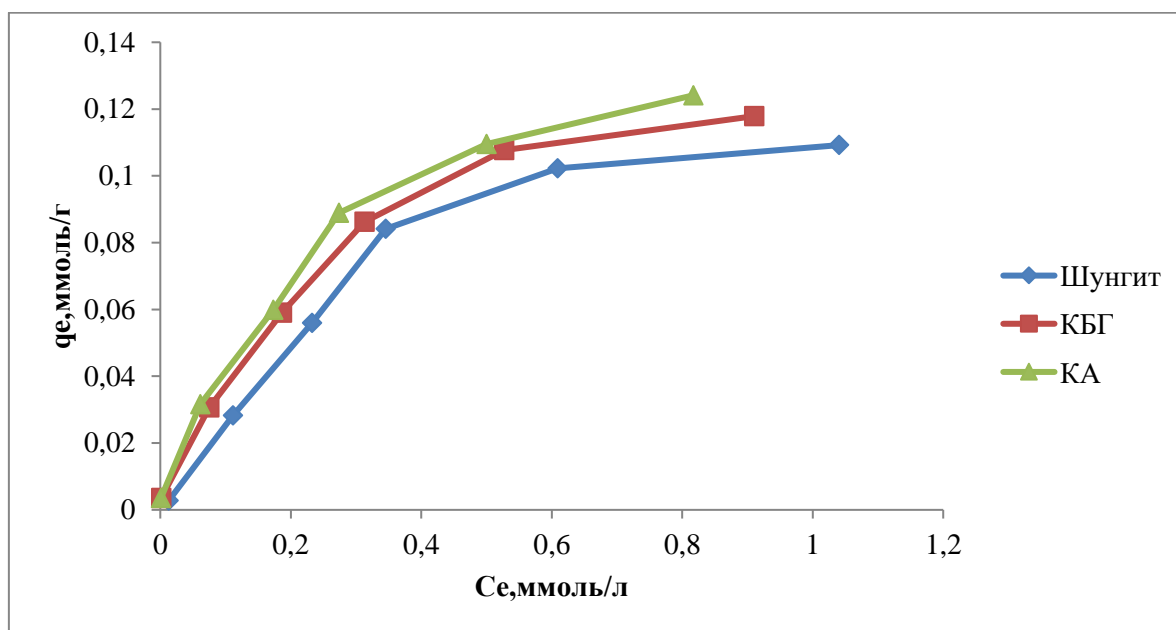


Рис.3.26. Изотерма адсорбции ионов  $Fe^{3+}$

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра в линеаризованной форме и Фрейндлиха определяются по следующим формулам:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L}, \quad (3.5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (3.6)$$

где,  $q_m$  – максимальная адсорбционная ёмкость, ммоль/г;  $K_L$  – константа адсорбционного равновесия Ленгмюра,  $\text{дм}^3/\text{ммоль}$ ;  $k_f$ ,  $n$  – константы уравнения Фрейндлиха.

Линеаризованные формы изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха показаны на рисунках 3.27 и 3.28.

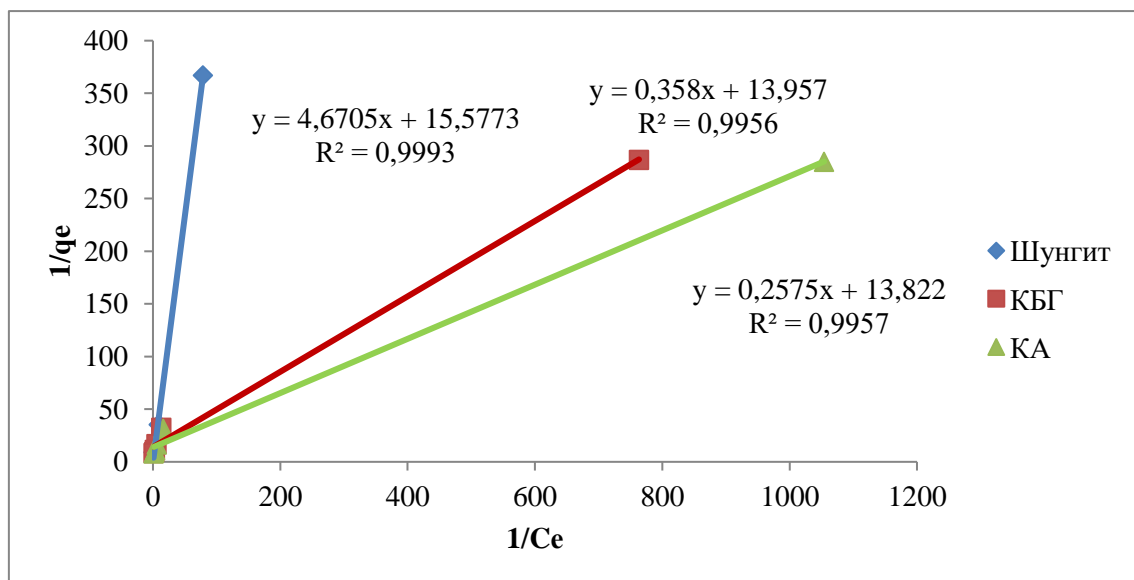


Рис. 3.27. Линеаризованные изотермы по уравнению Ленгмюра

Форма всех изотерм адсорбции имеет характер, соответствующий изотермам адсорбции Ленгмюра. Адсорбционная способность исследуемых адсорбентов по отношению к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  возрастает по следующей последовательности шунгит < бентонитовая глина < композиционный адсорбционно-активный материал.

Путем графического решения уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха, определены параметры изотерм, представленные в таблице 3.13.

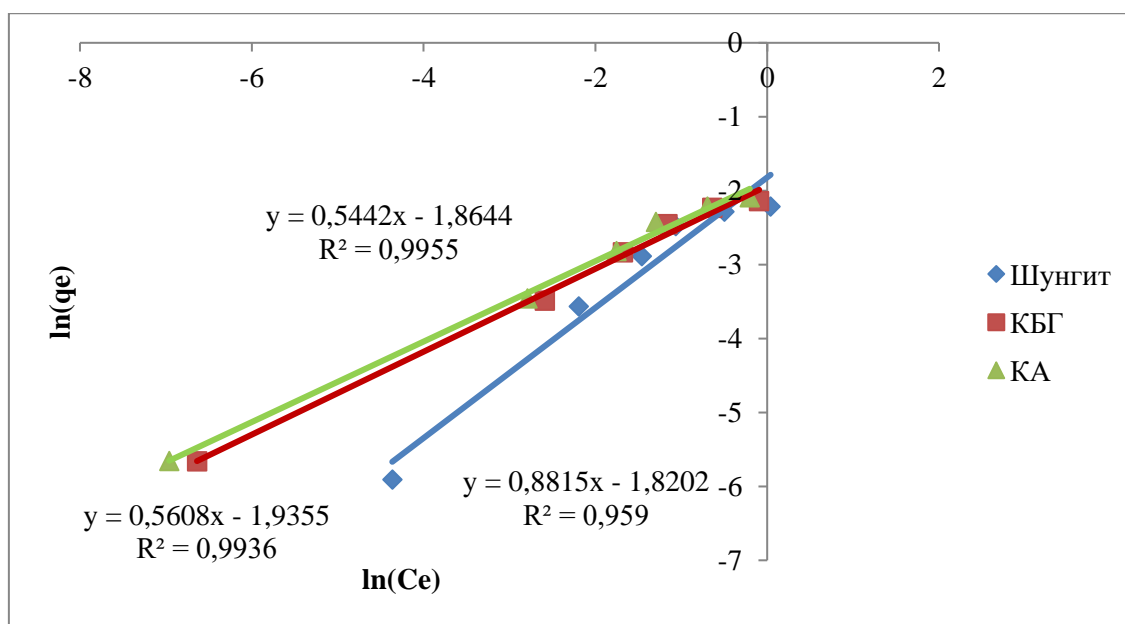


Рис. 3.28. Линейризованные изотермы по уравнению Фрейндлиха

Таблица 3.13. Параметры изотермы адсорбции ионов  $Fe^{3+}$  по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

Ион	Тип адсорбента	Параметры модели					
		Ленгмюра			Фрейндлиха		
		$q_m$ , ммоль/г	$K_L$ , дм <sup>3</sup> /ммоль	$R^2$	$\ln K_F$	$1/n$	$R^2$
$Fe^{3+}$	Шунгит	0,064	3,34	0,99	4,19	0,88	0,95
	Бентонитовая глина	0,068	38,78	0,99	4,47	0,56	0,99
	Адсорбционно-активный материал	0,072	53,15	0,99	4,28	0,54	0,99

Из данных таблицы установлено, что для описания адсорбции ионов  $Fe^{3+}$  наиболее предпочтительна изотерма Ленгмюра. Высокое значение коэффициента корреляции  $R^2$  утверждает, что адсорбция ионов  $Fe^{3+}$  на исследуемых адсорбентах хорошо описывается теорией Ленгмюра.



Установлено, что композиционный адсорбционно-активный материал характеризуется более высоким значением максимальной адсорбционной ёмкости по сравнению с отдельными составляющими его. Она равна 0,072 ммоль/г.

### 3.4.2 Адсорбционные свойства исследуемых адсорбентов по отношению к ионам Ni<sup>2+</sup>

На исследуемых адсорбентах изучалась адсорбционная способность по отношению к ионам Ni<sup>2+</sup>. В таблице 3.14. представлены экспериментальные данные зависимости концентрации и оптической плотности стандартного раствора при длине волны  $\lambda=450$  нм.

Таблица 3.14. Зависимость оптической плотности стандартного раствора от концентрации ионов Ni<sup>2+</sup>.

№	C, мг/дм <sup>3</sup>	A
1	0,4	0,083
2	0,8	0,176
3	1,2	0,264
4	1,6	0,356
5	2	0,459
6	2,4	0,545
7	3,2	0,728
8	4	0,922

Градуировочная кривая строится по результатам измерений оптической плотности окраски восьми приготовленных стандартных растворов с концентрацией Ni<sup>2+</sup>. График и уравнение зависимости оптической плотности стандартного раствора от концентрации ионов Ni<sup>2+</sup> представлены на рисунке 3.29.



1		0,048	0,035	0,023	0,122	0,134	0,147	71,7	79,5	86,7
5		0,043	0,029	0,015	0,025	0,028	0,031	74,6	83,1	91,4
15		0,034	0,026	0,006	0,009	0,009	0,011	79,8	84,6	96,2
30		0,027	0,023	0,004	0,005	0,005	0,006	84,2	86,4	97,4
60		0,024	0,019	0,003	0,002	0,002	0,003	85,8	88,8	98,1
120		0,023	0,015	0,0006	0,001	0,001	0,001	86,6	91,4	99,6

Из таблицы 3.15 установлено, что максимальная эффективность адсорбции принадлежит к композиционному адсорбционно-активному материалу – 99,6 масс. %, бентонитовая глина - 91,4 масс. %, шунгит - 86,6 масс. %.

Кинетика изменения концентрации ионов  $Ni^{2+}$  в стандартных растворах, при соотношении сорбат-адсорбент = 100,0  $см^3$  : 1,0 г, представлена на рисунке 3.30.

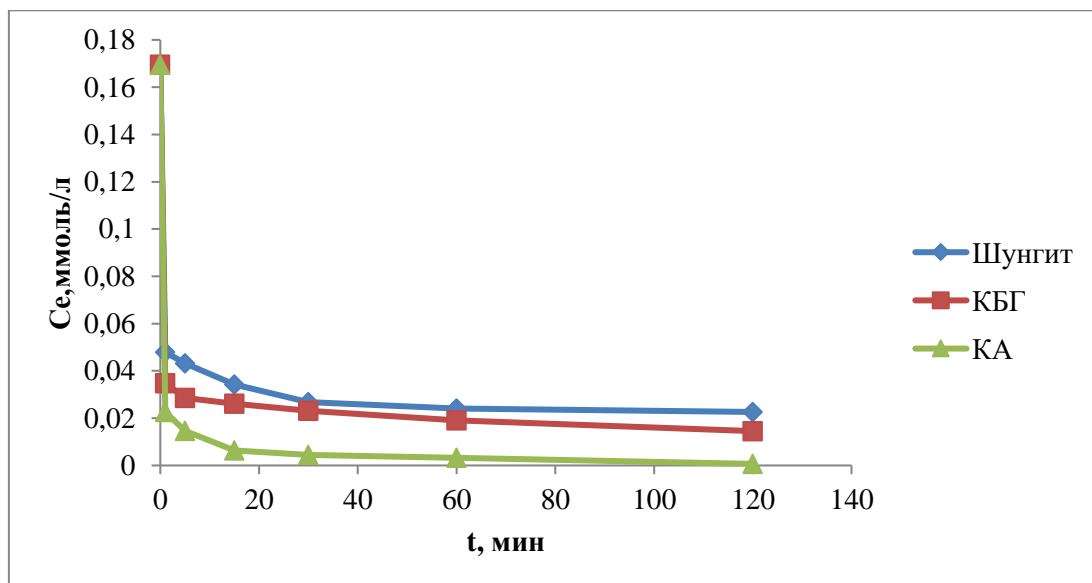


Рис. 3.30. Изменение концентрации ионов  $Ni^{2+}$  по времени

Концентрации ионов  $Ni^{2+}$  в стандартных растворах сначала равномерно уменьшается, но начиная с определённой времени перестаёт уменьшаться и выходит на плато.

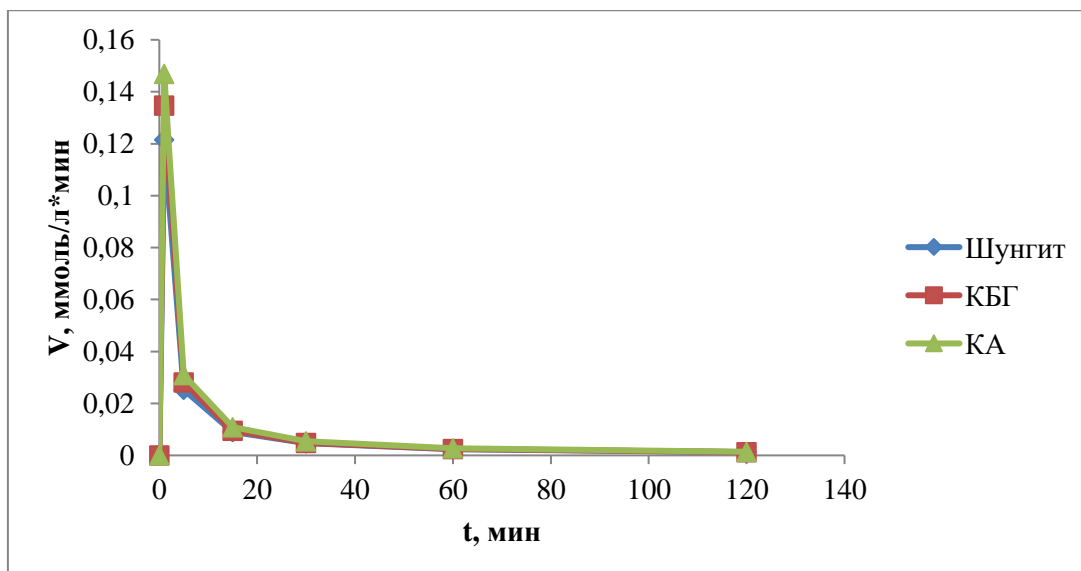


Рис. 3.31. Зависимость скорости адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  от продолжительности процесса

Параметры изотермы адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  исследуемым адсорбентом определяются по (3.4) формуле, уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра в линеаризованной форме и Фрейндлиха определяются по (3.5, 3.6) формулам.

Изотермы адсорбции на исследуемых адсорбентах по отношению к ионам  $Ni^{2+}$ , представлены на рисунке 3.32.

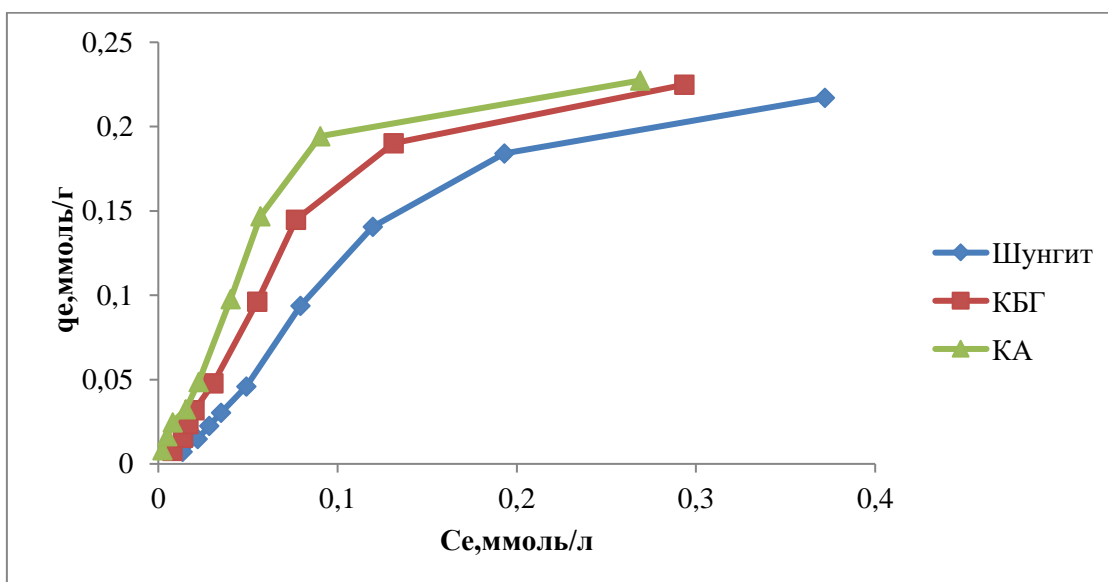


Рис.3.32. Изотерма адсорбции ионов  $Ni^{2+}$

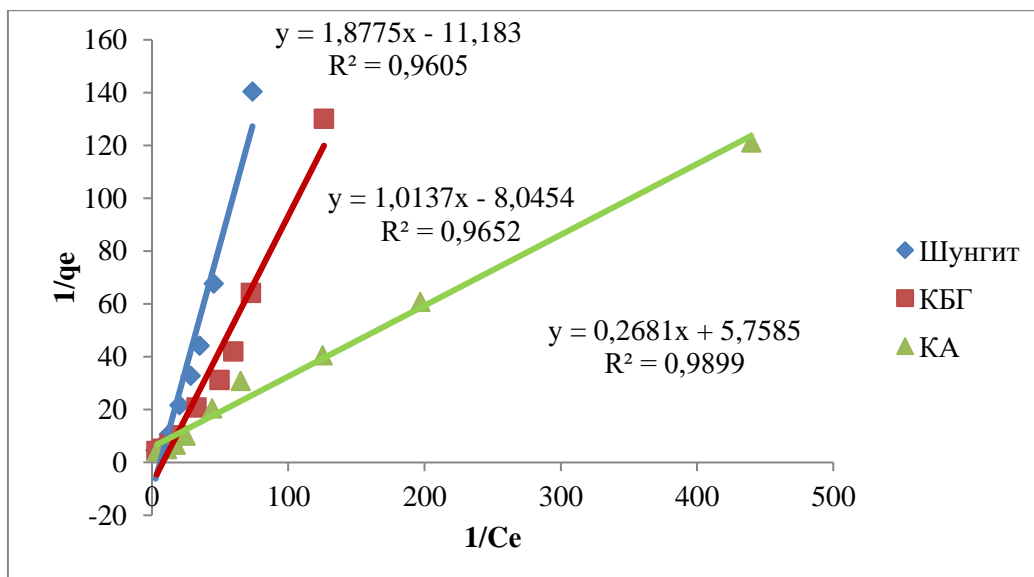


Рис. 3.33. Линеаризованные изотермы по уравнению Ленгмюра

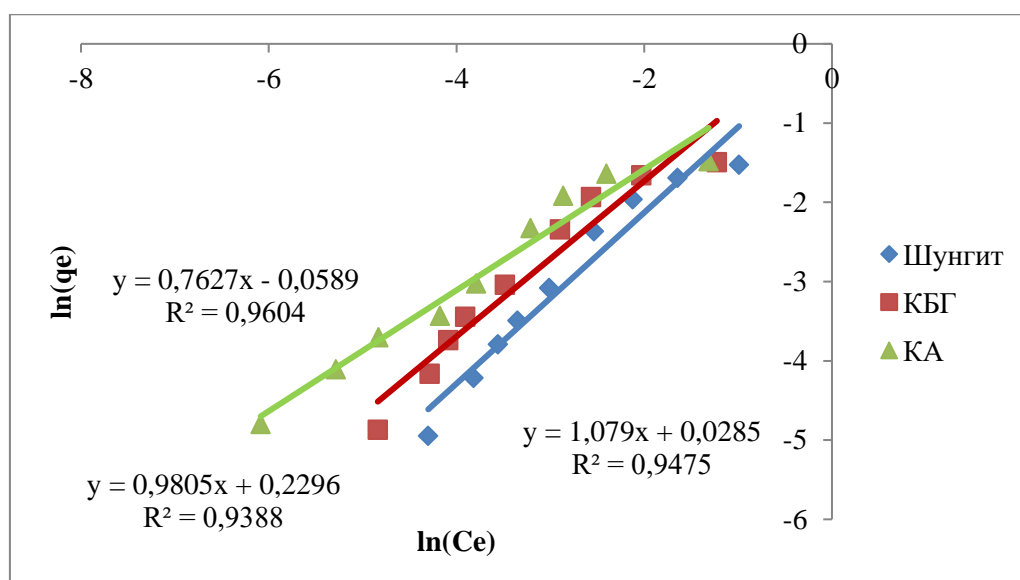


Рис. 3.34. Линеаризованные изотермы по уравнению Фрейндлиха

Таблица 3.16. Параметры изотермы адсорбции ионов  $Ni^{2+}$  по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

Ион	Тип адсорбента	Параметры модели					
		Ленгмюра			Фрейндлиха		
		$q_m$ , ммоль/г	$K_L$ , дм <sup>3</sup> /ммоль	$R^2$	$\ln K_F$	$1/n$	$R^2$
	Шунгит	0,08	5,95	0,96	0,07	1,08	0,95

Ni <sup>2+</sup>	Бентонитовая глина	0,12	7,97	0,96	0,53	0,98	0,94
	Адсорбционно- активный материал	0,17	21,3	0,99	0,14	0,76	0,96

Из данных таблицы установлено, что высокое значение коэффициента корреляции  $R^2$  утверждает, что адсорбция ионов Ni<sup>2+</sup> на исследуемых адсорбентах хорошо описывается теорией Ленгмюра.

Доказано, что максимальную адсорбционную ёмкость ионов Ni<sup>2+</sup> имеет образец КА, который равен 0,017 ммоль/г.

### 2.3.3 Определение адсорбционной способности исследуемых адсорбентов по отношению к катионному красителю метиленовому голубому

Таблица 3.17. Зависимость оптической плотности модельного раствора от концентрации метиленового голубого.

№	С, мг/дм <sup>3</sup>	А
1	1	0,0949
2	2	0,1334
3	4	0,3022
4	6	0,4034
5	8	0,5676
6	10	0,6891
7	12	0,8219

По результатам таблицы 3.17, в координатах  $C_e=f(A)$  строят градуировочную кривую. Зависимость оптической плотности модельных растворов от концентрации катионного красителя метиленового голубого показан на рисунке 3.35.



1		0,239	0,106	0,124	0,230	0,363	0,345	49,1	77,4	73,6
5		0,166	0,082	0,091	0,061	0,077	0,076	64,6	82,5	80,6
15		0,096	0,046	0,043	0,025	0,028	0,028	79,6	90,3	90,8
30		0,057	0,019	0,017	0,014	0,015	0,015	87,9	95,9	96,3
60		0,045	0,009	0,006	0,007	0,008	0,008	90,4	98,1	98,6
120		0,044	0,008	0,006	0,004	0,004	0,004	90,7	98,2	98,8

Из данных таблицы 3.18, сделан вывод, что концентрация метиленового голубого в процессе адсорбции снижается с первых минут на 49,1; 77,4; 73,6 %. Бентонитовая глина по отношению к катионному красителю метиленовому голубому показала более высокую адсорбционную способность (98,2 %), по сравнению с адсорбцией ионов тяжелых металлов  $Fe^{3+}$  (91,8 %),  $Ni^{2+}$  (91,4 %). На протяжении 2 часов, шунгит адсорбирует катионного красителя метиленового голубого из стандартного раствора на 90,7 %. По сравнению, с бентонитовой глиной и адсорбционно-активным материалом, шунгит показывает более низкую адсорбционную способность.

При соотношении сорбат-адсорбент = 100,0 см<sup>3</sup> : 1,0 г, изменение концентрации и скорости адсорбции метиленового голубого в стандартных растворах по времени представлена на рисунках 3.36, 3.37.

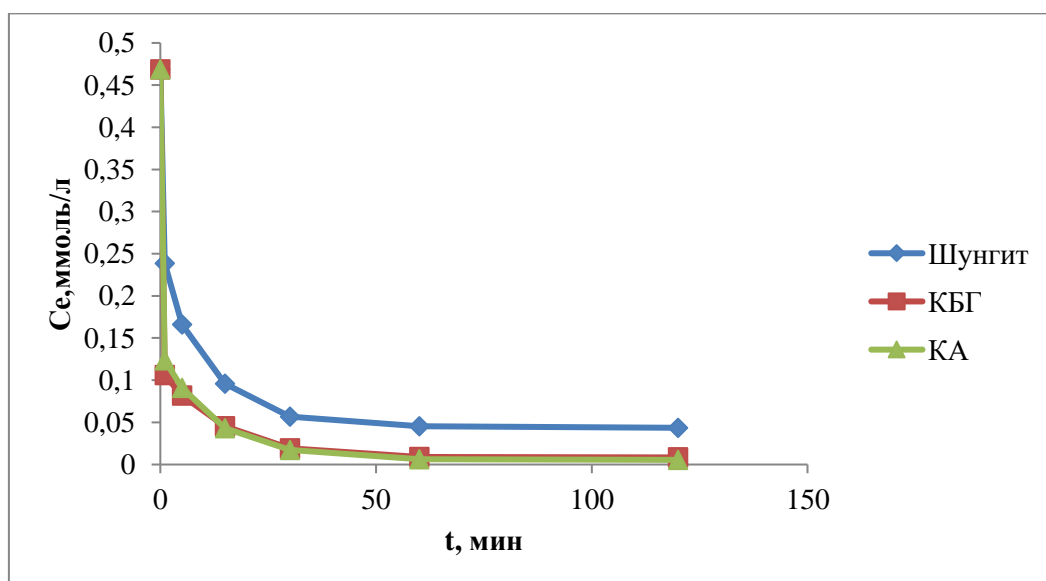


Рис. 3.36. Изменение концентрации метиленового голубого по времени



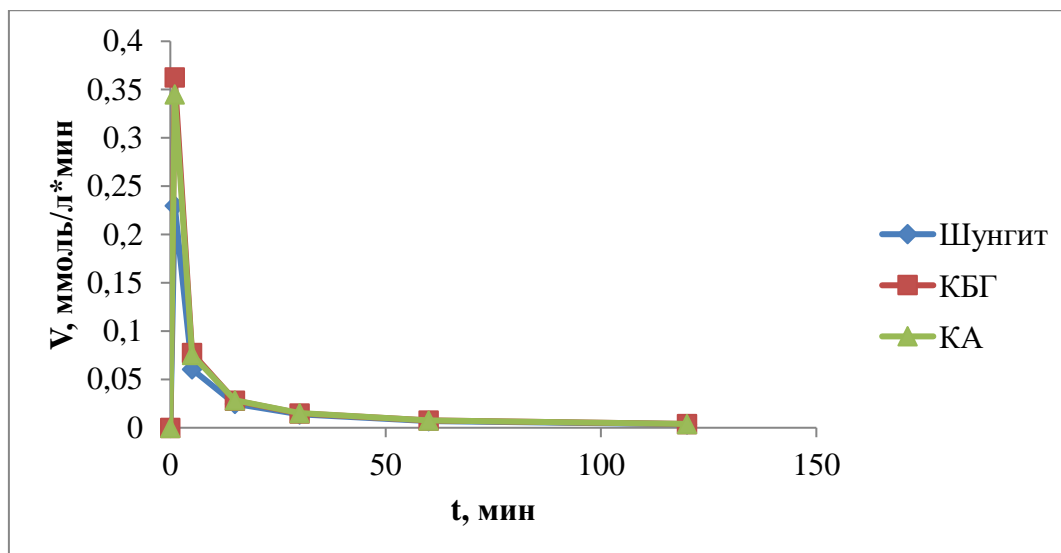


Рис. 3.37. Изменение скорости адсорбции метиленового голубого по времени

Изотерма адсорбции по отношению к органическому катионному красителю метиленовому голубому исследовалась экспериментальными адсорбентами в пределах концентрации от 5 до 300 мг/л.

Параметры изотермы адсорбции определяются по (3.4) формуле, уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра в линеаризованной форме и Фрейндлиха определяются по (3.5, 3.6) формулам.

На рисунках 3.38, 3.39 и 3.40 приведены изотермы адсорбции и линеаризованные формы изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха исследуемых адсорбентов по отношению к метиленовому голубому.

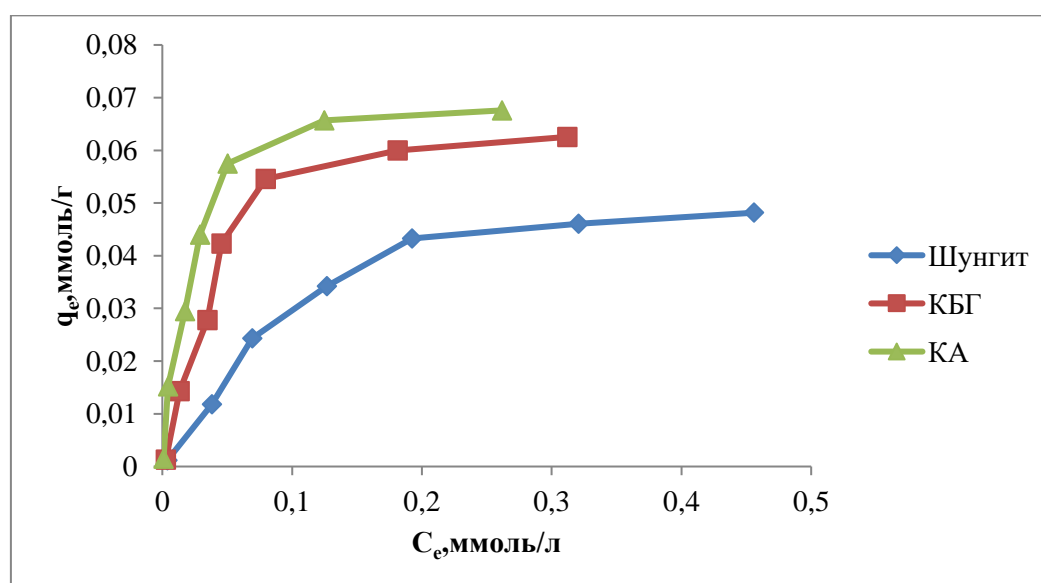


Рис. 3.38 Изотерма адсорбции метиленового голубого

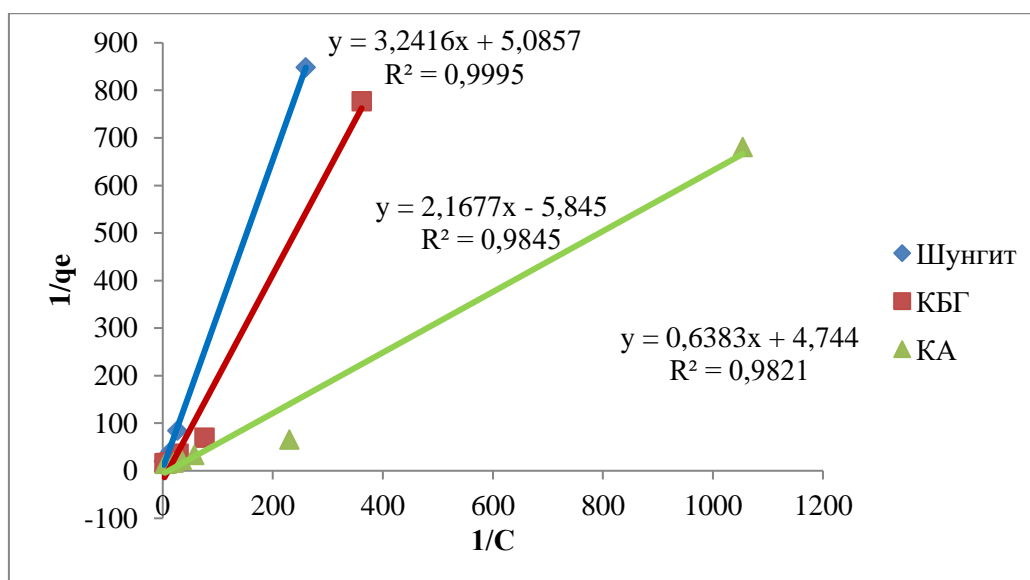


Рис. 3.39. Линеаризованные формы изотерм МГ по уравнению Ленгмюра

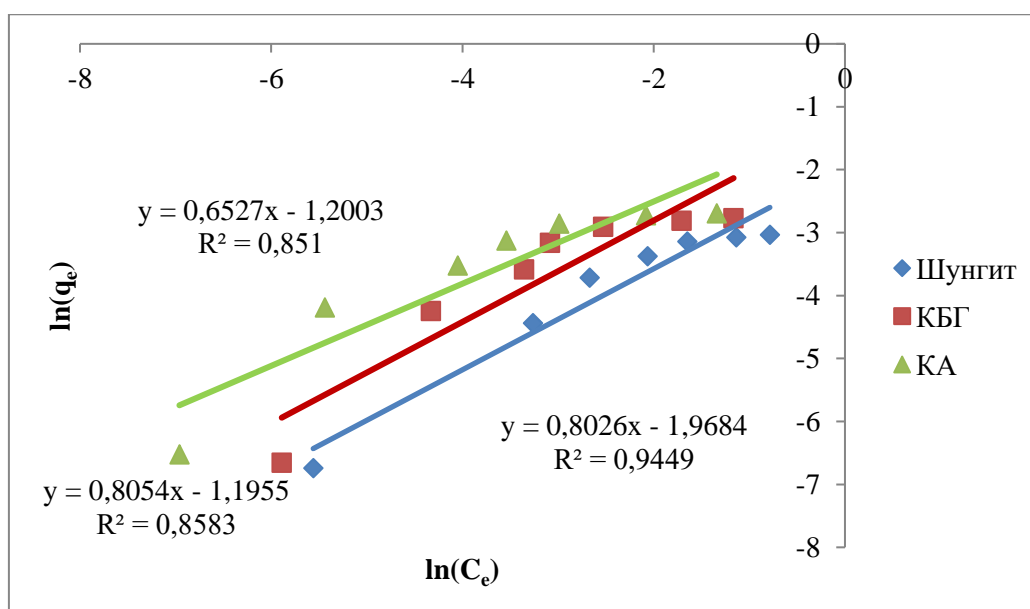


Рис. 3.40. Линеаризованные формы изотерм МГ по уравнению Фрейндлиха

Таблица 3.19. Параметры изотермы адсорбции метиленового голубого по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

	Тип адсорбента	Параметры модели					
		Ленгмюра			Фрейндлиха		
		$q_m$ , ммоль/г	$K_L$ , дм <sup>3</sup> /ммоль	$R^2$	$\ln K_F$	$1/n$	$R^2$
	Шунгит	0,19	1,57	0,99	4,54	0,8	0,94

МГ	Бентонитовая глина	0,17	2,70	0,98	2,76	0,81	0,86
	Адсорбционно- активный материал	0,21	7,41	0,98	2,76	0,65	0,85

Из таблицы 3.19 установлено влияние химической активации на значение предельной адсорбционной ёмкости исследуемых адсорбентов, по отношению к метиленовому голубому.  $q_m$  адсорбционно-активного материала по шунгиту увеличивается в 1.11 раз; по бентонитовой глине в 1.24 раз.

## ВЫВОДЫ

1. Установлен вещественный (химический, минералогический и гранулометрический) состав, структурно-морфологические характеристики и коллоидно-химические свойства шунгита Зажогинского месторождения (Карелия) и бентонитовой глины Кудринского месторождения республики Крым.
2. Разработан адсорбционно-активный материал на основе шунгита (массовое соотношение шунгит : бентонитовая глина Кудринского месторождения республики Крым = 3 : 2)
3. Выявлен вещественный (химический, минералогический и гранулометрический) состав, структурно-морфологические характеристики и коллоидно-химические свойства разработанного композиционного материала.
4. Показано, что изотерма адсорбции ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  и метиленового голубого описывается уравнением изотермы Ленгмюра.
5. Доказана, что максимальная эффективность адсорбции разработанного адсорбционно-активного материала по отношению к ионам  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  и метиленового голубого равна 98,6; 99,6; 98,8 % соответственно.
6. Установлено, значение предельной адсорбционной ёмкости исследуемых адсорбентов, по отношению к ионам  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  и метиленовому голубому. По отношению к ионам  $Fe^{3+}$ ,  $q_m$  адсорбционно-активного материала составляет 0,072 ммоль/г. По отношению к ионам  $Ni^{2+}$ ,  $q_m$  адсорбционно-активного материала по шунгиту увеличивается в 2,125 раз; по бентонитовой глине в 1.42 раз. По отношению к катионному красителю метиленовому голубому  $q_m$  шунгита, бентонитовой глины и адсорбционно-активного материала равна 0,19; 0,17; 0,21 соответственно.
7. Доказано, что результаты испытаний исследуемых адсорбентов, свидетельствуют о возможности их практического использования для очистки технологических и сточных вод от ионов  $Ni^{2+}$ . Разработанный адсорбционно-активный материал на основе шунгита, можно рекомендовать

в качестве адсорбента при очистке технологических и сточных вод от ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на различных предприятиях.

8. Из приведенных данных, видно что разработанный сорбент превосходит по адсорбционным свойствам своих минеральных аналогов.