

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D060600 – «Химия»

Курмангажы Гүлнархан

Сорбционные свойства магнитных глин

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена получению магнитных композитов на основе бентонита, опоки, вермикулита и определению их адсорбционной способности. Выявлен механизм образования магнитных композитов глинистых минералов, включение наночастиц магнетита в структуру алюмосиликатов показано с помощью современных физико-химических методов.

Полученные магнитные композиты стабилизированы полиакриловой кислотой, изучено влияние полимера на их адсорбционную способность. Сорбционная способность синтезированных композитов глина-магнетит оценена по адсорбции казкаина, тетрациклина, метиленового синего и ионов меди (II). Результаты адсорбции обработаны в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, рассчитаны параметры адсорбции. Определены также кинетические и термодинамические параметры процесса адсорбции.

Актуальность темы исследования. В настоящее время методы получения наноразмерных частиц позволяют получать на их основе новые материалы, обладающие свойствами, необходимыми для применения в различных отраслях промышленности и в медицине. К числу наноразмерных сорбентов относятся также наночастицы магнетита (Fe_3O_4), их дисперсность и высокая удельная площадь позволяют рассматривать эти вещества как эффективные сорбенты. Структура и движение наночастиц магнетита могут регулироваться с помощью внешнего магнитного поля, поэтому область их применения очень широка. Магнитные частицы могут быть удобными носителями лекарственных средств, основным преимуществом которых является возможность удерживать и направлять лекарственное средство в нужное место посредством магнитного поля. В связи с этим они вызывают большой интерес, однако для применения таких систем в медицине необходимо детальное изучение их структуры и свойств.

Методы синтеза магнетита просты и доступны, поэтому количество исследований по магнитным сорбентам с каждым годом увеличивается. Но наличие некоторых ограничений на применение отдельных магнетитов в адсорбции органических и неорганических веществ создает трудности для их

использования в медицине и производстве. Из этого вытекает проблема синтеза магнитных композитов, которые могут быть универсальными носителями различных веществ. Поскольку магнетит имеет очень высокую агрегирующую способность при циркуляции крови в организме, важно обрабатывать их глиной или полиэлектролитами.

Эффективным способом решения проблемы получения магнитных композитных сорбентов является выбор недорогих и натуральных глинистых материалов, которые можно использовать в качестве носителей магнетита. В Казахстане имеется немало месторождений глинистых минералов. В качестве носителей магнетита могут использоваться бентонитовые глины месторождения Таган в Восточно-Казахстанской области, опоки месторождения Кынырак в Южном Казахстане и вермикулитовые глины Кулантауского месторождения. Эти силикатные минералы обладают высокими микропористостью, сорбционными емкостями и ионообменными свойствами. Катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и H^+ обеспечивают ионообменные свойства, особенно высокой активностью среди них обладают катионы Na^+ , K^+ и H^+ . Главное преимущество этих систем, обеспечивающих совместимость с организмом - лиофильность поверхности. Поэтому актуальной проблемой является получение композитных сорбентов путем синтеза магнитных наночастиц в структуре глин Казахстана.

Цель диссертационной работы - получение магнитных композитов глинистых минералов, их стабилизация и определение адсорбционной способности.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

- синтез композитов магнетита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4) путем введения наночастиц в пространство бентонита, опоки и вермикулита и определение оптимального содержания магнетита в глине;
- определить механизм взаимодействия наночастиц магнетита с силикатными минералами в композитах глина-магнетит;
- характеристика синтезированных магнитных композитов по химическому составу, фазовому состоянию, размерам частиц, поверхностному заряду и магнитным свойствам;
- оценка адсорбционной способности композитов глина-магнетит и оптимизация адсорбционного процесса.

Объект исследования: Магнитные композиты, полученные на основе частиц магнетита, бентонита, опоки и вермикулита.

Предмет исследования. Синтез новых композитов на основе магнетита, глин и протекающие на их поверхности адсорбционные процессы.

Методы исследования. Рентгенодифракционный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-спектроскопия, УФ-

спектрофотометрия, электронная микроскопия (ТЭМ, СЭМ), вибрационная магнетометрия, динамическое рассеяние света (Z-сайзер), метод БЭТ.

Источниковедческая база и материалы исследования составляют 176 источников литературы по синтезу и области применения магнетитовых и глинисто-магнетитовых композитов, а также по другим областям естествознания, относящимся к данной исследовательской работе.

Научная новизна.

- В ряду силикатных минералов: бентонита, опоки и вермикулита синтезированы магнитные нанокompозиты и установлена зависимость содержания в них магнетита от доли Fe в составе исходных глин;

- Показано, что магнитные свойства глинисто-магнетитовых наночастиц проявляются при насыщении минералов Fe₃O₄: в БМК и ОМК 32 %, а в ВМК 40% магнетита;

- Уменьшение размеров бентонита и рост частиц опоки и вермикулита в результате образования композита глина-магнетит обусловлены процессами обмена ионов Na⁺ и Fe³⁺ в процессе образования композитов, эксфолиации глинистых минералов и гетерокоагуляции мелких частиц магнетита и диспергированных пакетов глин;

- Адсорбция лекарственных веществ казкаина, тетрациклина, красителя метиленового синего и ионов Cu (II) на поверхности магнитных композитов бентонита, опоки и вермикулита протекает по SiO⁻ группам глинистых минералов. Кроме того, адсорбция тетрациклина осуществляется по механизму комплексообразования по ионам Fe³⁺, а адсорбция метиленового синего – за счет образования H-связей с силикатными группами; частицы магнетита придают системе магнитные свойства;

- Установлено, что стабилизация композитов глина-магнетит полиакриловой кислотой повышает их адсорбционную способность;

- Показано, что адсорбционные процессы являются эндотермическими в магнитных композитах бентонита и опоки, экзотермическими в композитах вермикулита и это различие обосновано особенностями химического состава и структуры вермикулита.

Теоретическая значимость работы. Полученные в работе результаты служат основой для синтеза новых композитов с заданными свойствами. Результаты по термодинамическим и кинетическим параметрам адсорбционных процессов дополняют данные об адсорбционных свойствах магнитных и глинистых минералов и их композитов, поэтому могут быть использованы в качестве учебно-методических пособий.

Научно-практическая значимость исследования

Практическая значимость результатов работы заключается в синтезе магнитных композитов глин, обладающих высокой адсорбционной емкостью, и регулировании их свойств. Возможность практического применения основана на получении и характеристике высокоэффективных носителей лекарственных веществ с регулируемой извне траекторией движения и сорбентов для очистки сточных вод от красителей и ионов тяжелых металлов. Данные сорбенты могут найти применение в химическом анализе,

фармацевтике, пищевой промышленности, в области охраны окружающей среды. Экономическая эффективность получения и применения магнитных композитов глин заключается в низкой стоимости и доступности сырья.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Синтез наночастиц магнетита в межпакетном пространстве глин приводит к эксфолиации глин;
- В образовании магнитных композитов бентонита, опоки и вермикулита определяющую роль играют электростатические взаимодействия $\equiv\text{SiO}$ - групп глинистых минералов и FeO^+ групп магнетита;
- Проникновение наночастиц магнетита в структуру глин характеризуется появлением на их рентгенодифрактограммах новых пиков при значениях угла 2θ 30,09; 35,47; 57,6 и 74,22 °, в ИК-спектрах - полосы поглощения в области 1405 см^{-1} , характеризующей Fe-O связь, и уменьшением отрицательности ζ -потенциала;
- Причина особых физико-химических и адсорбционных свойств композитов вермикулит-магнетит обусловлена преобладанием в составе этого минерала доли Fe;
- Стабилизация глинисто-магнетитовых композитов полиакриловой кислотой повышает их адсорбционную способность;
- Высвобождение адсорбированных веществ с поверхности магнитных композитов глин путем понижения pH среды позволяет повторно использовать адсорбенты, прошедшие регенерацию.

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 14 научных работах, в том числе:

- 1 статье в журнале, входящем в базу Scopus;
- 4 статьях в республиканских журналах, входящих в Перечень КОКСОН МОН РК;
- 1 статье в журнале, зарегистрированном в Министерстве информации и общественного развития РК;
- 8 тезисах докладов в материалах международных научных конференций и симпозиумов.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 138 страниц, содержит 81 рисунок и 19 таблиц. Список использованной литературы включает 176 наименований.

Связь темы исследования с планом научно-исследовательской работы и различными государственными программами.

Диссертационная работа выполнена в рамках научного проекта «Разработка технологии получения магнитных сорбентов на основе бентонитовых глин Казахстана», финансируемого Министерством образования и науки Республики Казахстан (2015-2017 г.г., № ГР 0115РК00446).

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие выводы:

- Методом Эльмора в присутствии бентонита, опоки и вермикулита синтезированы частицы магнетита и получены магнитные композиты глин. Включение частиц магнетита в структуру глин обосновано результатами ТЭМ по способности композитов к дифракции света. По результатам рентгенфлюоресцентного анализа доля Fe в составе исходных глин: бентонита, опоки и вермикулита составляет 18,22 %, 20,53% и 45,30 %; доля Si составляет 51,40 %, 58,48% и 9,30% соответственно, а в магнитных композитах этих минералов доля Fe увеличивается в 4-2 раза, а доля Si уменьшается в 5-2 раза. Интенсивность этих изменений уменьшается в ряду: бентонит, опока, вермикулит и подтверждает образование композитов;

- Методом ИК-спектроскопии показано, что при переходе от минералов бентонита, опоки и вермикулита к композитам глина-магнетит наблюдаются такие изменения: появляется пик при 1405 см^{-1} , отнесенный к деформационным колебаниям связи Fe–O, что подтверждает вхождение группы FeO в структуру глины. Смещение и снижение интенсивности характерных для силикатов деформационных колебаний связей Si–O–Si в интервале $1039\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, связей Si–O и Al–O при 698 см^{-1} и 630 см^{-1} свидетельствуют о взаимодействии силикатных ионов с магнетитом;

- Включение частиц магнетита в структуру бентонита, опоки и вермикулита доказано методом РФА по появлению на дифрактограммах композитов пиков, характерных для него. В то время как в глинах основные значения угла 2θ , характерные для силикатов, наблюдаются при значениях $19,8$; $26,57$ и $35,18^\circ$, в магнитных композитах появляются новые пики при значениях угла 2θ $30,09$; $35,47$ и $74,22^\circ$. Уменьшение базальных рефлексов в бентоните и увеличение их в опоке и вермикулите объясняется обменом ионов Na^+ в бентоните на меньшие по размеру ионы Fe^{3+} , а также возможностью наряду с внедрением магнетита в межплоскостное пространство глин агрегирования в нем;

-С помощью Z-сайзера установлено, что образование композитов нейтрализует отрицательный заряд поверхности глин. Если в результате взаимодействия бентонита и опоки с оксидом железа снижается отрицательность значений их электрокинетических потенциалов, то в случае вермикулита знак ζ -потенциала поверхности изменяется с отрицательного на положительный. Такие изменения обусловлены исходным химическим составом глины: в вермикулите высокая доля Fe и, следовательно, низкое значение исходного ζ -потенциала, равное $-13,2\text{ мВ}$. Взаимодействие силикатных ионов в композите с ионами FeO^+ повышает ζ -потенциал до $+5,7\text{ мВ}$;

- Методом динамического светорассеяния показано, что образование композитов сопровождается уменьшением размеров бентонита и ростом размера частиц опоки и вермикулита. Эти изменения свидетельствуют о том, что в процессе образования композитов происходят процессы ионного обмена, эксфолиации глинистых минералов и гетерокоагуляции мелких частиц магнетита и диспергированной глины. Увеличение размеров частиц

композита в присутствии ПАК на 20-70 нм обусловлено тем, что на их поверхностях образуется тонкий полимерный слой;

- Исследование магнитных свойств глинисто-магнетитовых композитов показало, что постоянная намагниченность существует только в композитах, насыщенных магнетитом: в БМК и ОМК доля магнетита составляет 32 %, а в ВМК доля магнетита-40 %. При уменьшении доли Fe_3O_4 магнитные свойства наблюдается только в магнитном поле, заданном извне;

- Адсорбционная способность магнитных композитов оценена по адсорбции метиленового синего, лекарственных веществ казкаина и тетрациклина, ионов Cu^{2+} . Данные адсорбции обработаны в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Сравнение композитов по значениям A_{∞} показало, что сорбционная способность композита бентонит-магнетит значительно выше, чем у других композитов. Установлено, что максимальная адсорбция составляет 129,9 мг/г по МК, для казкаина - 74,7 мг/г, для тетрациклина - 93,5 мг/г и 10,2 мг/г по ионам $Cu(II)$. Различие в значениях A_{∞} для ионов $Cu(II)$ и органических веществ обосновано тем, что в адсорбции лекарственных веществ и красителей наряду с электростатическими взаимодействиями участвуют Н-связи, гидрофобные взаимодействия и донорно-акцепторные связи;

- Изучена термодинамика и кинетика адсорбционных процессов на поверхности композитов. По изменению энергии Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH^0) и энтропии (ΔS^0) адсорбции показано, что в бентоните и опоке этот процесс является эндотермическим, а в вермикулите - экзотермическим, и это различие обосновано химическим составом и особенностями в структуре глин. Кинетические исследования показали, что процесс адсорбции на поверхности композитов глина-магнетит относится ко второму порядку, в этом процессе важную роль играет как количество композита, так и адсорбата;

- Для регулирования десорбции адсорбированных веществ с поверхности композитов предложено изменять рН среды. Высвобождение молекул адсорбированного метиленового синего и лекарственных веществ при снижении значения рН связано с переходом $SiOH$ групп на поверхности глин в $SiOH_2^+$ под действием ионов H^+ ионов в среде, т. е. конкуренцией ионов водорода с адсорбатами. Показана возможность повторного применения восстановленных композитов для отделения МК от воды.

Оценка полноты реализации поставленных целей.

Поставленные цели и задачи выполнены полностью. На основе минералов бентонита, опоки и вермикулита синтезированы магнитные композиты. Определено оптимальное содержание магнетита в глинистых композитах, а суспензии композитов стабилизированы с помощью полиакриловой кислоты. Полученные композиты исследованы современными физико-химическими методами (электронная микроскопия - трансмиссионная и сканирующая, рентгенофазовый анализ, рентгенфлуоресцентный анализ, вибрационная магнетометрия, инфракрасная спектроскопия, динамическое рассеяние света, БЭТ) и

обосновано вхождение магнетита в структуру глин. Определены магнитные свойства глинисто-магнетитовых композитов. Их адсорбционная способность оценена по метиленовому синему, лекарственным средствам казкаиуну и тетрациклину, ионам Cu^{2+} , а адсорбционные данные обработаны в рамках моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Определены кинетические и термодинамические параметры адсорбционного процесса.

Возможность внедрения в практику. Полученные результаты могут быть использованы в медицине, фармацевтике для создания носителей лекарственных средств, траектория перемещения которых регулируется с помощью магнитного поля извне. Также перспективно использование магнитных композитов в качестве адсорбентов для очистки сточных вод производства от ионов тяжелых металлов, других органических и неорганических загрязнителей. Существует возможность использования глинисто-магнетитовых композитов для сбора разлитой нефти с поверхности водоемов.

Оценка технико-экономической эффективности предложенного в диссертационной работе решения. Обоснована возможность использования полученных результатов в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов, нефтяных остатков, адсорбентов других органических и неорганических загрязнителей, а также носителей лекарственных веществ в медицине. Полученные композиты будут снижать воздействие загрязняющих веществ на окружающую среду. Существует возможность использования композитов глина-магнетит в качестве водоочистителей, для сбора нефти с поверхности водоемов. Экономическая эффективность их применения заключается в дешевизне и доступности исходных веществ – солей железа и глин.