



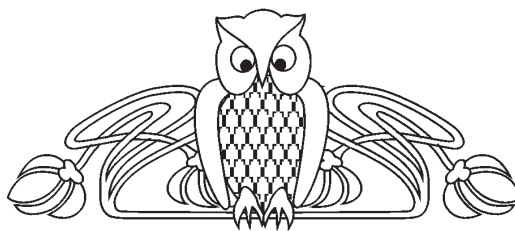
УДК 544.723:622.357.5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЁМА-ОПОКИ

А. В. Кондрашова¹, Р. И. Кузьмина²

¹Саратовский государственный аграрный университет
E-mail: angela70-03@mail.ru

²Саратовский государственный университет
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru



Исследована кинетика ионного обмена ионов Co^{2+} и Cu^{2+} на Na-форме дисперсного кремнезёма-опоки. Рассчитанные значения константы скорости адсорбции металлов на опоке и внешне- и внутридиффузионный механизмы в зависимости от концентрации исходного раствора и размера зерна сорбента показали, что механизм лимитирующей стадии зависит от концентрации исходного раствора и размера зерна сорбента. Найдено, что эффективный коэффициент диффузии линейно зависит от радиуса входящего иона металла и не зависит от концентрации раствора.

Ключевые слова: кинетика, сорбция, ионный обмен, дисперсный кремнезём-опока, зерно сорбента.

Physicochemical Properties of Dispersed Silica Clay

A. V. Kondrashova, R. I. Kuz'mina

The ionic exchange kinetics of Co^{2+} and Cu^{2+} ions on the Na-form of dispersed silica clay was studied. The calculated values of the rate constant of metal adsorption on silica clay and the external and internal diffusion mechanisms as functions of source solution concentration and sorbent grain size have shown that the limiting stage mechanism depends on source solution concentration and sorbent grain size. The effective diffusion coefficient has been found to linearly depend on metal ion radius and to be independent of solution concentration.

Key words: kinetics, sorption, ionic exchange, dispersed silica clay, sorbent grain.

В настоящее время в мире наблюдается устойчивая тенденция увеличения антропогенного воздействия на окружающую среду. Концентрация тяжёлых металлов в природных водах постоянно возрастает. Одним из наиболее эффективных и простых способов, позволяющих очищать сточные воды от токсичных примесей до требуемого уровня, является сорбция на различных адсорбентах. При этом уделяется особое внимание сорбционным системам, где в качестве сорбентов используются природные минералы различного происхождения и структуры [1, 2].

Многие годы исследователи уделяют большое внимание дисперсному кремнезёму-опоке как сорбенту и катализатору широкого спектра применения [1, 3]. В связи с высокими адсорбционными, ионообменными и фильтрационными свойствами этого минерала, наличием крупных

промышленных месторождений целесообразно использование его в водоочистке [4].

Опока характеризуется высокой прочностью при высокой пористости, неразмокаемостью в воде, устойчивостью к действию кислот и щелочей. Уникальные свойства этого сорбента позволяют предположить возможность применения его для очистки сточных вод от тяжёлых металлов, концентрирования ионов из различных объектов окружающей среды, создания катализаторов широкого спектра применения [1, 5].

В связи с широким применением данного дисперсного кремнезёма в адсорбционных процессах необходимо изучить кинетику адсорбции, где основным моментом является определение самой медленной стадии, лимитирующей скорость процесса [6].

В данной работе представлены результаты изучения кинетики ионного обмена металлов Cu (II) и Co (II) на опоке в Na-форме в зависимости от концентрации исходного раствора и размера зерна сорбента.

В процессе ионного обмена в интервале времени от 0 до 60 мин действуют два механизма: внешне- и внутридиффузионный. В небольшом временном интервале от 0 до 2 мин количество поглощённого катиона будет определяться обменом на поверхности частиц опоки, поэтому в данном случае будет действовать только внешнедиффузионный механизм. Тогда скорость поглощения входящего катиона определяется из уравнения:

$$\frac{da}{dt} = \frac{3DC}{r\Delta r_0},$$

где $\frac{da}{dt}$ – скорость поглощения входящего иона, ммоль/мин; D – эффективный коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{мин}$; C – концентрация обменивающегося катиона в растворе, ммоль/л; r – средний радиус частиц, см; Δr_0 – толщина диффузионного слоя плёнки жидкости, окружающей частицу, см;. Как правило, величина эффективного коэффициента диффузии D зависит от радиуса частиц сорбента.



Константа скорости реакции, характеризующая внешнедиффузионный механизм, находится из уравнения, полученного Бойдом [7]:

$$R = \frac{3D}{r\Delta r_0 K_d},$$

где K_d – коэффициент распределения, г/л. Выражая константу скорости реакции через скорость поглощения входящего катиона, получаем:

$$R = \frac{da}{dt} \frac{1}{CK_d}, \text{ мин}^{-1}.$$

Так как время 2 мин (τ_1) достаточно мало, то концентрация исходного раствора в этом интервале будет практически постоянной. Кинетические зависимости гетерогенного ионообменного процесса Cu^{2+} и Co^{2+} приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, время установления равновесия составляет 30 мин и в интервале от 2 до 30 мин (τ_2) (τ_2 – время установления равновесия на поверхности сорбента), количество поглощённого катиона будет определяться отношением скоростей обмена на поверхности и внутри зерна.

В интервале от 30 до 60 мин (τ_∞) количество поглощённого катиона определяется только обменом внутри зерна опоки. Тогда в этом интервале для расчёта эффективного коэффициента диффузии и константы скорости обмена, характеризующей внутридиффузионный процесс, используют урав-

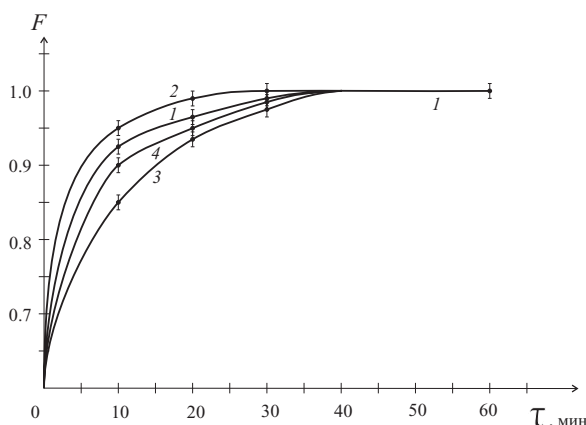


Рис. 1. Кинетические кривые ионного обмена Cu^{2+} , Co^{2+} на опоке ($C_0 = 2,5$ ммоль/л, фракция опоки 2 мм): 1 – Cu^{2+} – Na^+ ; 2 – Co^{2+} – Na^+ ($C_0 = 7,0$ ммоль/л, фракция 2 мм); 3 – Cu^{2+} – Na^+ ; 4 – Co^{2+} – Na^+

нение [7]: $F = a_t/a_\infty = (6/r)(D \tau/\pi)^{1/2}$, где F – степень поглощения входящего катиона; r – радиус частицы, см; D – эффективный коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{мин}$; B – константа скорости обмена, мин^{-1} .

Кинетические параметры обмена ионов Cu^{2+} и Co^{2+} на Na -форме опоки в зависимости от концентрации раствора, рассчитанные на основании кинетических кривых и по формулам, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Кинетические параметры ионного обмена Cu и Co на Na -форме опоки в зависимости от концентрации раствора (фракция опоки 2 мм)

Обменивающаяся пара ионов	Концентрация исходного раствора, ммоль/л	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
		$\frac{da}{dt}$, ммоль/г·мин	K_d , г/л	R , мин^{-1}	D , $\text{см}^2/\text{мин}$	B , мин^{-1}
Cu^{2+} – Na^+	2.5	$9.0 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-2}$	$9.2 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	0.02
	7.0	$9.6 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$7.3 \cdot 10^{-5}$	0.02
Co^{2+} – Na^+	2.5	$9.8 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-2}$	$8.0 \cdot 10^{-2}$	$5.3 \cdot 10^{-5}$	0.02
	7.0	$10 \cdot 10^{-3}$	$5.8 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	0.02

Сравнивая скорости ионного обмена (см. табл. 1), удалось установить, что этот процесс реализуется по двум механизмам: внутридиффузионному и внешнедиффузионному. При этом наблюдается более сильная зависимость константы скорости реакции (R) с увеличением концентрации исходного раствора от 2.5 до 7.0 ммоль/л, тогда как константа скорости обмена (B) остаётся постоянной и будет равна $0,02 \text{ мин}^{-1}$.

Анализ кинетических кривых показывает (рис. 2), что по быстрому внешнедиффузионному механизму реализуется 80–95 % обменной ёмкости. При этом скорость внешнедиффузионного механизма возрастает с увеличением концентрации противоиона во внешнем растворе. Следует отметить, что здесь имеет место и внутридиф-

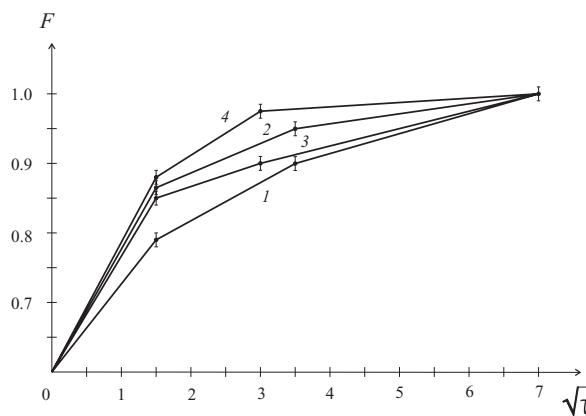


Рис. 2. Зависимость степени поглощения F ионов металлов от $\sqrt{\tau}$ при $C_0 = 2,5$ ммоль/л: 1 – Cu^{2+} , 2 – Co^{2+} и при $C_0 = 7,0$ ммоль/л: 3 – Cu^{2+} , 4 – Co^{2+}



фузионный механизм, однако его вклад в обменную ёмкость незначителен. За счёт медленного внутридиффузионного механизма при данном радиусе зерна опоки (2 мм) реализуется только 5–10 % обменной ёмкости, и скорость этой стадии не зависит от концентрации противоиона во внешнем растворе, что лишний раз подтверждает представление о внутридиффузионном механизме этой стадии.

Кроме того, как видно из табл. 1, значения эффективных коэффициентов диффузии (D) уменьшаются с ростом концентрации исходного раствора. Основными причинами этого могут быть уменьшение степени гидратации катионов с ростом концентрации исходного раствора и с увеличением ионной силы раствора.

Изучение кинетики ионного обмена в зависимости от размера зерна адсорбента осуществлено из 2.5 ммоль/л раствора CuSO_4 . Полученные кинетические кривые приведены на рис. 3.

Из кинетических кривых видно (см. рис. 3), что на мелком зернении опоки (2 мм) равновесие достигается через 25 минут, при этом степень извлечения меди из раствора составляет 90%. С ростом зернения частиц опоки (6 мм) время, необходимое для достижения равновесия, увеличивается до 45 минут.

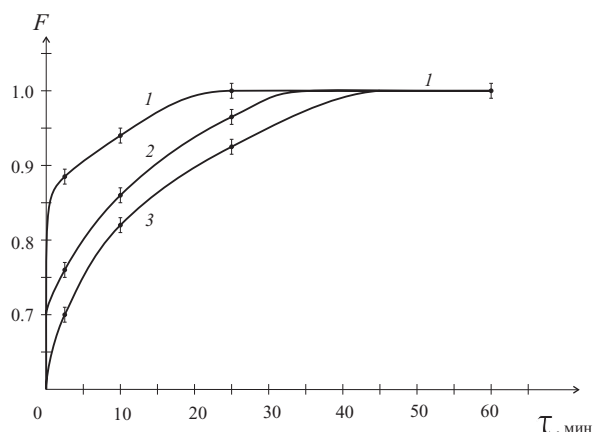


Рис. 3. Кинетические кривые ионного обмена Cu^{2+} на опоке в зависимости от размера зёрен опоки: 1 – 2 мм; 2 – 4 мм; 3 – 6 мм

Известно, что при достаточном измельчении опоки форма её частиц мало отличается от сферической. Однако, как видно из табл. 2, наблюдается незначительное возрастание эффективного коэффициента диффузии от $8.5 \cdot 10^{-5}$ до $7.5 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^2/\text{мин}$ с увеличением среднего радиуса частиц, что связано с отклонением идеальной поверхности шара от реальной поверхности частиц.

Таблица 2

Кинетические параметры ионного обмена Cu^{2+} на Na-форме в зависимости от среднего радиуса зёрен опоки

Обменивающаяся пара ионов	Фракция, мм	Внешнедиффузионная область			Внутридиффузионная область	
		da/dt , ммоль/мин	K_d , г/л	R , мин ⁻¹	D , см ² /мин	B , мин ⁻¹
$\text{Cu}^{2+}-\text{Na}^+$	6 ± 1	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	0.13	$7.5 \cdot 10^{-4}$	0.018
	4 ± 1	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.14	$3.3 \cdot 10^{-4}$	0.020
	2 ± 1	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	0.16	$8.5 \cdot 10^{-5}$	0.021

Рассчитанные значения константы скорости внешне- и внутридиффузионного механизма в зависимости от концентрации исходного раствора и размера зерна сорбента показали, что механизм лимитирующей стадии зависит от каждого из указанных выше параметров. Найдено, что эффективный коэффициент диффузии D линейно зависит от радиуса входящего иона и не зависит от концентрации внешнего раствора.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. В процессе ионного обмена катионов меди (II) и кобальта (II) на дисперсном кремнезёме – опоке в Na-форме в интервале времени от 0 до 60 мин выявлен внешнедиффузионный механизм. Показано, что по быстрому внешнедиффузионному механизму реализуется 80–95% обменной ёмкости.

2. Установлено, что скорость адсорбции металлов Cu(II) и Co(II) в соответствии с внешнедиффузионным механизмом возрастает с увеличением концентрации противоиона в растворе.

3. Установлено, что с увеличением концентрации наблюдается более сильная зависимость константы скорости реакции, тогда как константа скорости обмена остаётся постоянной.

4. При изучении кинетики ионного обмена в зависимости от зерна сорбента из раствора сульфата меди (II) показано, что на мелком зернении опоки (2 мм) равновесие достигается за 25 мин, при этом степень извлечения меди из раствора составляет 90%.

Список литературы

1. Никифоров И. А., Кузьмина Р. И. Дисперсный кремнезём: сорбент и катализатор / под ред. В. П. Севостьянова. Саратов, 1999. С. 135–143.



2. Кондрашова А. В., Кузьмина Р. И. Очистка сточных вод от ионов аммония // Экология и жизнь / под ред. В. В. Арбузова. Пенза, 2008. С. 133–134.
3. Кузьмина Р. И., Панина Т. Г., Холкина Т. В. Адсорбционные и каталитические свойства дисперсных кремнезёмов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2000. Т. 43, вып. 2. С. 51–53.
4. Казанцева Н. М., Кондрашова А. В., Кузьмина Р. И. Очистка сточных промышленных вод от ионов аммония // Электронная промышленность. 2000. № 2. С. 200–203.
5. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки сточных вод. Киев, 1981. 208 с.
6. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. М., 1962. 252 с.
7. Сертионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М., 1969. 413 с.

УДК 541.183.2

АДСОРБЦИЯ АНИОНОВ ХРОМА (VI) И МЫШЬЯКА (III) СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)

И. А. Никифоров

Саратовский государственный университет
E-mail: Galtek@mail.ru



Исследована адсорбция анионов мышьяка (III) и хрома (VI) сорбентами на основе оксигидроксида железа (III), полученных из реагентов, отработанных травильных растворов, и шламов, образующихся в процессе очистки гальваностокков. Определена обменная емкость в статических и динамических условиях, проведена очистка реальных сточных вод в пилотной установке с высотой слоя сорбента 2 м и скоростью подачи раствора 200 л/ч. Предложена безотходная технология регенерации отработанного сорбента путем растворения его в кислоте, осаждения гидроксидов металлов и сушки.

Ключевые слова: адсорбция, мышьяк (III), хром (VI), оксигидроксид железа (III), очистка сточных вод, регенерация сорбентов.

Adsorption of Anions Chromium (VI) and Arsenic (III) by Sorbents on the Basis of Iron (III) Oxyhydroxide

I. A. Nikiforov

Adsorption of arsenic (III) and chromium (VI) anions by sorbents on the basis of iron (III) oxyhydroxide, derived from the reagents, used etching solutions and sludges generated during galvanic treatment is investigated. Exchange capacity under static and dynamic conditions is defined, the actual cleaning of sewage in a pilot plant with sorbent layer height 2 m and solution feed rate of 200 l/h is carried out. Waste technology regeneration of spent sorbent by dissolving it in acid, precipitation of metal hydroxides and drying is proposed.

Keywords: adsorption, arsenic (III), chrome (VI), iron (III) oxyhydroxide, sewage treatment, regeneration of sorbents.

Адсорбционные способы извлечения анионов металлов из сточных вод сорбентами на основе гидроксидов железа тестируются в процессах очистки сточных вод гальванических производств, предприятий металлургии [1]. Кроме того, в процессе уничтожения химического оружия (люизита) образуются растворы хлорида натрия, со-

держащие арсенит натрия, удаление которого до концентрации ниже ПДК ($<0,05$ мг/л) возможно на подобном сорбенте [2]. Проблемы применения сорбентов на основе гидроксида железа (III), во-первых, в низкой механической прочности, поэтому их или добавляют в очищаемый раствор в виде порошка [3] с последующим отстаиванием и фильтрацией, что низкотехнологично, или гранулируют со связующим, что значительно снижает активность получаемых материалов. Другая проблема применения сорбентов связана с методикой регенерации – обычно это обработка растворами щелочей с последующей отмывкой до нейтральных значений pH, при этом снижается обменная емкость и образуется значительное количество токсичных элюатов, требующих дополнительных методов обезвреживания [4].

Нам удалось получить сорбенты с механической прочностью, достаточной для работы в опытно-промышленных адсорберах с высотой слоя сорбента 2 м.

Сорбенты получали из хлорида и сульфата железа (III) с добавлением модифицирующих ионов отработанного раствора травления меди путем осаждения в раствор гидроксида натрия. Осадок выдерживался в маточном растворе 30 мин, затем отмывался дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод (по фенолфталеину) и высушивался при температуре 100 °С в течение 3 ч.

Кроме того, в качестве сорбента применялся гальваношлам, полученный в ходе очистки промывных вод гальванического участка предприятия