УДК 628.33: 553.3: 552.124.4

Д.Э.ЧИРКСТ, О.В.ЧЕРЕМИСИНА,
М.В.ИВАНОВ, А.А.ЧИСТЯКОВ
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ЖЕЛЕЗА (II) НЕОРГАНИЧЕСКИМ СОРБЕНТОМ – ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫМИ КОНКРЕЦИЯМИ

Найдены кинетические характеристики процесса сорбции железа (II) железомарганцевыми конкрециями: константы скорости реакции при различных температурах, кажущаяся энергия активации процесса. Определена лимитирующая стадия процесса, являющегося окислительно-восстановительной реакцией первого порядка.

The kinetic features of iron (II) sorbtion process by ferromanganesian nodules: rate constant at different temperatures, coming across as energy of activation were obtained. The controlling step of a sorbtion process, which is appearing first order oxidation-reduction reaction, is determined.

Проблема концентрирования загрязнений из сбросных технологических растворов имеет важнейшее значение для охраны окружающей среды. Довольно часто экономически целесообразным является использование природных материалов в качестве сорбентов в системах водоподготовки и очистки бытовых и промышленных сточных вод.

Для очистки сточных вод многих металлургических предприятий, а также артезианских вод, предназначенных для питьевого водоснабжения, от катионов железа (II) предложено использовать пиролюзитсодержащие материалы – железомарганцевые конкреции (ЖМК) [4]. Это неорганический материал, позволяющий без применения специальных окислителей, необходимых для перевода Fe^{2+} в Fe^{3+}, извлекать из сточных вод катионы железа (II). Химический состав конкреций Конорского залива следующий:

Компонент	Mn	Fe_2O_3	Sr	Cu	Pb	Zn	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5
Среднее содержание, % по массе	35,87 33,80	36,23 20,19	0,2630 0,0027	0,3390 0,0034	0,4490 0,0034	0,0740 0,0057	– 17,87	– 4,49	– 2,70

Примечание. В числителе – согласно нашим определениям рентгенофлуоресцентным методом; в знаменателе – по данным работы [2].

Изучение вещественного состава ЖМК показывает, что основная масса рудной части представлена гидроксидами железа и марганца, а цветные металлы находятся в изоморфной связи с минералами марганца и железа [4]. Характерной особенностью ЖМК является гигроскопичность, обусловленная развитой поверхностью материала (пористость составляет 58 %). Экологически чистый материал ЖМК представляет собой готовые гранулы округлой формы с подходящим для использования в насыпных фильтрах дисперсным составом. Так как у конкреций удельная поверхность составляет 43,81 $м^2/г$ [5], содержание MnO_2 на поверхности у конкреций выше, чем у импортных пиролюзитовых сорбентов типа «Аквамандикс». Емкость по железу (II) ЖМК меняется от 46,34 до 123,56 г/кг против 3,25 г/кг импортного аналога [5]. Гранулирование

ЖМК бентонитовыми глинами увеличивает емкость модифицированных конкреций в 2-3 раза, что объясняется увеличением удельной поверхности в процессе размола и грануляции со связующим материалом.

В работе исследована кинетика сорбции железа (II) на ЖМК. Получены кинетические зависимости, анализ которых позволил определить механизм и лимитирующую стадию процесса. Данные по кинетике сорбции тяжелых металлов на природных цеолитах немногочисленны. В работе [1] исследовали кинетику сорбции марганца из модельных растворов $MnSO_4$ на клиноптилолите следующего состава, % по массе: SiO_2 65,7; TiO_2 0,07; Al_2O_3 11,53; Fe_2O_3 2,08; FeO 0,44; CaO 1,89; MgO 0,56; N_2O 2,97; K_2O 3,19; MnO 0,18; SO_3 0,07; H_2O 4,52. Количественную обработку кинетических опытных данных провели на примере Mn (II), поскольку процесс извлечения последнего по времени значительно медленнее. Кинетические зависимости интерпретировали при использовании уравнения первого порядка и определили, что лимитирующей стадией процесса является диффузия извлекаемых катионов металлов на границу раздела фаз цеолит – раствор. Процесс протекает в две стадии: вначале сорбция идет с большей скоростью по внешнедиффузионному механизму и характеризуется константой скорости реакции k, равной $0{,}93 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$ при pH = 2,5; $1{,}56 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$ при pH = 3,0 и $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$ при pH = 4,0. По истечении 10-15 мин скорость сорбции становится постоянной и равной $0{,}05 \cdot 10^{-3}$; $0{,}11 \cdot 10^{-3}$ и $0{,}28 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$ при pH соответственно 2,5; 3,0 и 4,0. По зависимости константы скорости от температуры рассчитали энергию активации процессов первой и второй стадий: 7150 и 3330 Дж/моль. Порядок величины параметра объяснили разрывом гидратной оболочки вокруг зерен цеолита.

Кинетика выщелачивания марганца и цветных металлов из полиметаллических конкреций в водном растворе SO_2 исследована в работе [3]. Установлено, что процесс контролируется диффузией SO_2 к реакционной поверхности. Это подтверждается низкими значениями кажущейся энергии активации (16,6 кДж/моль) и коэффициента массопереноса ($1{,}15 \cdot 10^{-2}$ см/с), а также зависимостью скорости извлечения от интенсивности перемешивания. Порядок реакции по отношению к реагенту равен единице. Извлечение цветных металлов оказалось прямо пропорциональным степени извлечения марганца, что объяснено внедрением атомов данных металлов в кристаллическую решетку минералов марганца. Извлечение железа протекало со сравнительно более низкой скоростью, так как железо образует самостоятельную минеральную фазу в конкрециях.

Скорость сорбции катионов железа (II) на ЖМК мы изучали в статических условиях, используя ЖМК с размерами гранул –0,25 + 0,1 и –0,5 + 0,25 мм. В термостат помещали колбу, заполненную исследуемым раствором соли Мора с концентрациями 2,26, 4,48, 0,81 и 0,91 моль/л по железу (II) и ЖМК с определенными размерами гранул. Колбу термостатировали при температуре 10; 15; 20 и 25 °С. Больший размах температур недостижим, так как понижение температуры ведет к замерзанию раствора. Соотношение объема жидкой фазы к массе твердого образца V/m = 100, скорость перемешивания 400 об./мин. Перемешивание осуществляли механической мешалкой DU-400B с мягким стартом. Через равные промежутки времени (10 с), отбирали порции исследуемого раствора, фильтровали через фильтр «синяя лента» и кипятили с азотной кислотой для перевода железа (II) в форму железа (III). Содержание железа (III) определяли фотометрическим методом по поглощению излучения при длине волны 420 нм роданидным комплексом железа. За равновесную концентрацию принималось ее неизменное значение после двух часов термостатирования и перемешивания. Концентрации железа (II) приведены в таблице.

Анализ кинетических кривых сорбции железа (II) на ЖМК с гранулометрическим составом –0,25 + 0,1 мм (рис.1) показал, что при температуре 25 °С сорбционное равновесие наступает очень быстро, степень сорбции за первые 5 мин достигает 90-95 %, что не позволило провести количественную

обработку кинетических данных. Зависимости $C(\tau)$ аппроксимируются для температур 10; 15 и 20 °С уравнениями соответственно

Концентрация железа (II) в зависимости от времени сорбции, ммоль/л (экспериментальные данные)

Время, с	Гранулометрический состав, мм			
	– 0,25 + 0,1			– 0,5 + 0,25
	Температура, °С			
	10	15	20	20
0	0,448	0,226	0,091	0,081
10	0,238	0,175	0,073	0,077
20	0,177	0,134	0,061	0,061
30	0,161	0,100	0,057	0,043
40	0,124	0,077	0,041	0,031
50	0,118	0,057	0,020	0,027
60	0,107	0,054	0,016	0,020
70	0,111	0,023	0,014	0,016
80	0,096	0,023	0,009	0,016
90	0,080	0,023	0,005	0,005
100	0,054	0,018	0,004	0,004
110	0,041	0,013	0,002	0,002
130	0,041	0,013	–	–
140	0,041	–	–	–
170	0,023	–	–	–

$$C(\tau) = 0{,}0003\exp(-0{,}015\tau),\ R^2 = 0{,}94;$$

$$C(\tau) = 0{,}0002\exp(-0{,}024\tau),\ R^2 = 0{,}96;$$

$$C(\tau) = 0{,}0001\exp(-0{,}035\tau),\ R^2 = 0{,}97.$$

Здесь R^2 – фактор достоверности.

Были получены также линейные зависимости логарифма концентрации $\ln C$ от времени τ (рис.2). Обработка кинетических прямых методом наименьших квадратов позволила получить аппроксимирующие уравнения для температур 10; 15 и 20 °С соответственно

$$\ln C = -0{,}015\tau - 8{,}1756,\ R^2 = 0{,}94;$$

$$\ln C = -0{,}024\tau - 8{,}5128,\ R^2 = 0{,}96;$$

$$\ln C = -0{,}035\tau - 8{,}9876,\ R^2 = 0{,}97.$$

По тангенсу угла наклона прямых определены константы скорости сорбции катионов железа (II) на ЖМК: $0{,}015 \pm 0{,}001$; $0{,}024 \pm 0{,}001$ и $0{,}035 \pm 0{,}002$ для температур 10; 15 и 20 °С соответственно.

Полученные кинетические зависимости сорбции железа (II) на ЖМК от времени для гранул –0,25 + 0,1 и –0,5 + 0,25 мм совпадают в пределах погрешности определения концентраций. Поэтому на рис.3 эти зависимости показаны более детально.

Полученная константа скорости процесса сорбции для ЖМК с гранулами –0,5 + 0,25 мм совпадает с экспериментально определенной величиной 0,035 $с^{-1}$ в пределах указанной погрешности для гранул −0,25 + 0,1 мм. Таким образом, константа скорости реакции не зависит от гранулометрического состава, что можно рассматривать как фактор, подтверждающий кинетический характер процесса сорбции.

Характер распределения экспериментальных данных на рис.2 свидетельствует, что процесс сорбции на ЖМК является реакцией первого порядка. Энергию актива-

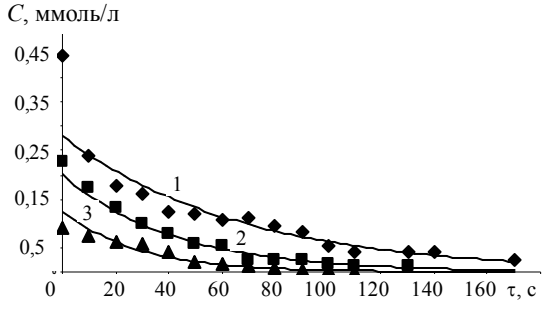


Рис.1. Экспериментальная зависимость концентрации железа (II) C от времени τ на образцах ЖМК с размерами гранул –0,25 + 0,1 мм

1, 2 и 3 – при температуре 10, 15 и 20 °С соответственно

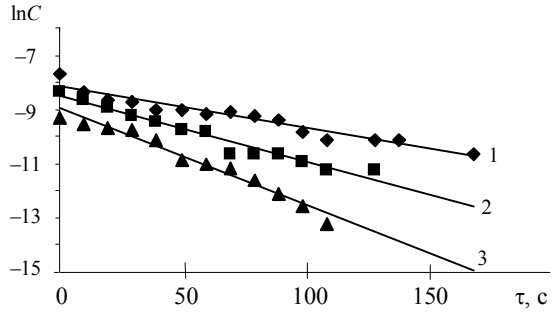


Рис.2. Изменение логарифма концентрации железа (II) во времени τ на образцах ЖМК с размерами гранул –0,25 + 0,1 мм при 10; 15, 20 °С

Условные обозначения см. на рис.1

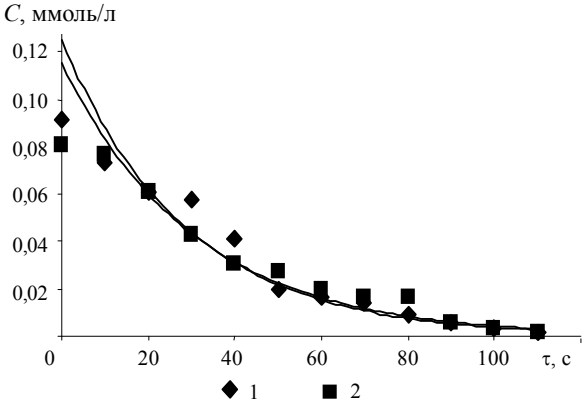


Рис.3. Экспериментальная зависимость концентрации железа (II) *C* от времени τ на образцах ЖМК

1 – гранулы –0,25 + 0,1 мм; 2 – гранулы –0,5 + 0,25 мм

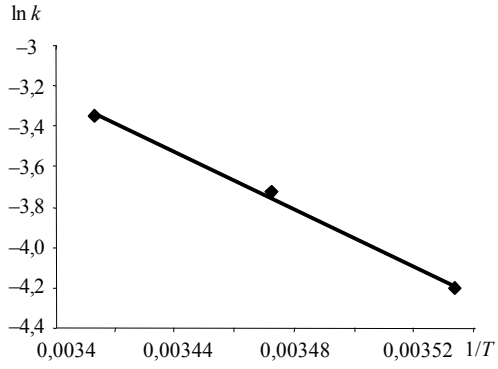


Рис.4. Зависимость логарифма константы скорости сорбции железа (II) на ЖМК от обратной температуры

ции вычислили, используя логарифмическое уравнение Аррениуса:

$$\ln k = \ln k_{\max} - \frac{E_a}{RT}.$$

Согласно уравнению и значениям констант скоростей построили графическую зависимость логарифма константы скорости реакции от величины обратной температуры: $\ln k = f(T^{-1})$, которая является прямолинейной (рис.4) и имеет вид $\ln k = -7029{,}5(1/T) + 20{,}652$ при $R^2 = 0{,}99$. По угловому коэффициенту $-E_a/R$ рассчитали значение энергии активации: $E_a = R\mathrm{tg}\alpha$.

Значение энергии активации процесса сорбции $E_a = 58{,}4$ кДж/моль. Высокое значение энергии активации и порядок реакции, равный единице, позволяют предположить, что лимитирующей стадией процесса является химическая реакция

$$MnO_2 + 2Fe^{2+} + 5H_2O =$$

$$= MnO + 2Fe(OH)_3\downarrow + 4H^+.$$

Данную реакцию подтверждает рентгенофлуоресцентный анализ, который показал отсутствие Mn^{2+} в отфильтрованных растворах после их контакта с сорбентом.

Работа выполнена в рамках научно-технической программы Федерального агентства по образованию «Развитие научного потенциала высшей школы».

Выводы

1. В результате исследований найдены кинетические характеристики процесса сорбции Fe^{2+} железомарганцевыми конкрециями с размерами гранул –0,25 + 0,1 мм и –0,5 + 0,25 мм: константы скорости реакции при различных температурах, энергия активации, составляющая 58,4 кДж/моль.

2. Определена лимитирующая стадия процесса сорбции железа (II) на ЖМК, являющаяся окислительно-восстановительной реакцией первого порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Березюк В.Г.* Очистка сточных вод от тяжелых металлов с применением цеолитов / В.Г.Березюк, О.В.Евтюхова, Ю.Н.Макурин // Сборник статей по программе «Научные исследования по экологии и рациональному природопользованию» / СПГГИ(ТУ). СПб, 2000. С.88-90.

2. Конкреции и конкреционный анализ: Сб. статей / Под ред. П.В.Зарицкого. М.: Наука, 1977. 245 с.

3. *Партенов Д.Б.* Кинетика выщелачивания полиметаллических конкреций в водном растворе SO_2 / Д.Б.Партенов, В.С.Стефанова, А.Е.Аврамов // Металлургия цветных металлов. 2004. № 1. С.15-19.

4. Разработка и комплексное использование материалов залежей железомарганцевых конкреций Финского залива / В.Б.Добрецов, Д.Э.Чиркст, А.А.Кулешов, А.Н.Глазов // Горный журнал. 2002. № 8. С.636-645.

5. Сорбция железа (2+) железомарганцевыми конкрециями / Д.Э.Чиркст, О.В.Черемисина, М.И.Иванов, А.А.Чистяков // ЖПХ. 2005. Т.78. № 4. С.599-605.