УДК 628.33: 553.3: 552.124.4

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

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ ПИРОЛЮЗИТСОДЕРЖАЩИМ СОРБЕНТОМ

Определены кинетические характеристики процесса сорбции катионов никеля железомарганцевыми конкрециями: константы скорости реакции при различных температурах, кажущаяся энергия активации процесса.

The kinetic features of nikel kations sorbtion process by ferromanganesian nodules: rate constant at different temperatures, coming across as energy of activation were determined.

Серьезным источником загрязнения окружающей среды являются ионы никеля, в основном содержащиеся в промывных и сточных водах после гальванической металлизации. Ионы никеля способны вызывать аллергические реакции, оказывать общетоксичное, канцерогенное и мутагенное воздействие [7]. Никель в промывных и сточных водах после находится в виде катионных комплексов $[Ni(H_2O)_n]^{2+}$, где $n = 1 \div 6$, причем наибольшей устойчивостью обладают октаэдрические гексааквакомплексы с $n = 6$.

Для очистки вод от ионов никеля в настоящее время применяется ионный обмен, реагентная очистка или электролиз. При несомненных достоинствах приведенные методы имеют ряд существенных недостатков. Ионный обмен сопровождается образованием требующих утилизации растворов солей тяжелых металлов (элюатов) и высоким расходом реагентов. Электрохимический метод не всегда позволяет провести глубокую очистку и требует больших затрат на электроэнергию.

Использование щелочных и карбонатных реагентов позволяет довести значение pH сточной воды до нормативных значений 6,5-9,0. Однако для гидроксида никеля $Ni(OH)_2$ значения pH начала образования осадка составляет 9,5, а pH полного осаждения 11-12 [8].

Сорбционное извлечение металлов из сбросных технологических растворов, сточных вод получает в настоящее время все более широкое распространение вследствие высокой эффективности и отсутствия вторичных загрязнений. Сорбционные материалы поглощают из водных растворов металлы до любых остаточных концентраций, что делает сорбционную технологию незаменимой при создании замкнутых систем водоснабжения промышленных предприятий.

Высокие сорбционные и ионообменные свойства неорганического пиролюзитсодержащего сорбента – железомарганцевых конкреций (ЖМК), наличие крупных промышленных месторождений и дешевизна [5, 6] делают экономически целесообразным их использование во многих технологических процессах, например при очистке растворов до санитарных норм.

Основная масса рудной части ЖМК представлена гидроксидами железа и марганца, в изоморфной связи с которыми находятся цветные металлы [4].

Аналогами ЖМК являются цеолиты. В работе [1] исследовали кинетику сорбции марганца, никеля и меди из модельных растворов $MnSO_4$ на клиноптилолите состава $(K_2Na_2Ca_3)Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 22H_2O$. Характер экспериментальных кинетических кривых зависел от вида извлекаемого металла и вели-

чины pH раствора. Степень сорбции меди и никеля за первые 5 мин достигла 92-96 %. Кинетические зависимости сорбции Mn (II) интерпретировали при использовании уравнения первого порядка и определили, что лимитирующей стадией процесса является диффузия извлекаемых катионов металлов на границе раздела фаз цеолит – раствор. Процесс протекает в две стадии: вначале сорбция идет с большей скоростью по внешнедиффузионному механизму и при pH, равном 2,5; 3,0 и 4,0 характеризуется константой скорости реакции $k$, равной $0{,}93 \cdot 10^{-3}$, $1{,}56 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$ соответственно. По истечении 10-15 мин скорость сорбции становится величиной постоянной и при тех же pH константа скорости $k$ имеет значения соответственно $0{,}05 \cdot 10^{-3}$, $0{,}11 \cdot 10^{-3}$ и $0{,}28 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$. Значение энергии активации процессов первой стадии 7,15 кДж/моль, второй 3,33 Дж/моль. Порядок величины энергии активации свидетельствует не о химических взаимодействиях, а только о разрыве гидратной оболочки вокруг зерен сорбента.

Нами получены кинетические зависимости, анализ которых позволил определить механизм и лимитирующую стадию процесса кинетика сорбции катионов никеля (2+) на ЖМК.

Скорость сорбции катионов Ni (II) на ЖМК изучалась в статических условиях. В термостат помещали колбу, заполненную исследуемым раствором соли $NiSO_4$ с концентрацией 0,100-0,104 г/л по Ni (II), и термостатировали при различных температуре, гранулометрическом составе и скорости перемешивания. Соотношение объема жидкой фазы $V$ к массе твердого образца $m$ составило $V/m$ = 100 мл/г.

Через определенные промежутки времени (от 15 с) отбирали порции исследуемого раствора объемом 5 мл, фильтровали через фильтр «синяя лента» и определяли содержание никеля (2+) в отобранных пробах по интенсивности полосы поглощения комплекса никеля (III) с диметилглиоксимом при длине волны 540 нм. Метод основан на реакции образования окрашенного комплекса никеля (3+) с диметилглиоксимом (реактив Чугаева), которая протекает в щелочной среде в присутствии окислителя. Данный метод позволяет определить содержание никеля от 2 до 20 мкг в 25 мл раствора. Однако определению никеля мешают большие количества органических веществ, цианиды, роданиды. Эти мешающие влияния устраняются предварительной обработкой пробы азотной и серной кислотами. Определению мешают вещества, имеющие собственную окраску, и катионы, образующие осадки гидроксидов в щелочной среде ($Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$, $Mg^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Mn^{2+}$).

В отсутствие мешающих определению металлов отбирали объем пробы от 2 до 10 мл с содержанием катионов никеля (2+) от 2 до 100 мкг. К аликвоте рабочего раствора, перенесенной в колбу на 50 мл, прибавляли 5 мл 5-процентного водного раствора персульфата натрия $Na_2S_2O_8$, 5 мл 20-процентного раствора сегнетовой соли ($C_4H_4O_6KNa \cdot H_2O$), 5 мл 1-процентного раствора диметилглиоксима в 5-процентном растворе гидроксида натрия и водой доводили до метки. Через 10 мин измеряли оптическую плотность раствора в кювете с толщиной слоя 1 см.

За равновесную концентрацию никеля принимали ее неизменное значение после четырех часов термостатирования и перемешивания. По экспериментальным данным были построены кинетические зависимости концентрации ионов никеля (2+) в исследуемом растворе от продолжительности сорбции при гранулометрическом составе ЖМК 0,4 + 0,1 мм и при температурах 303, 323 и 343 К (рис.1, кривые 1, 2 и 3 соответственно).

Обработка кинетических данных процесса сорбции при использовании уравнений первого и второго порядков соответственно

$$\ln C_\tau = \ln C_0 - k\tau\,; \quad \frac{1}{C_\tau} = \frac{1}{C_0} + k\tau\,,$$

где $C_0$ и $C_\tau$ – начальная и текущая концентрации катиона никеля (2+); $k$ – константы скорости реакции; $\tau$ – продолжительность процесса сорбции, не привела к линейной

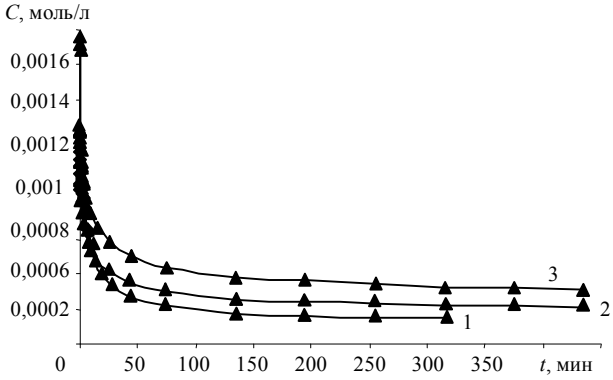



Рис.1. Экспериментальная зависимость концентрации $C$ никеля (2+) от времени $t$ процесса сорбции при скорости перемешивания 300 об./мин

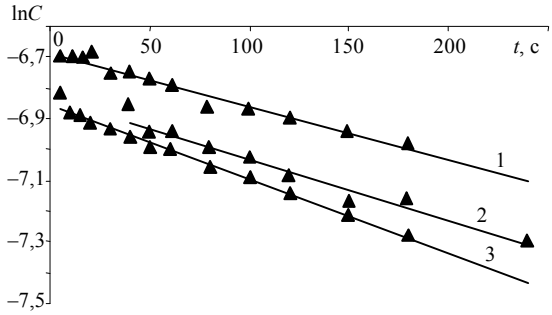



Рис.2. Зависимости величины $\ln C_\tau(\tau)$ для первой области

зависимости. Поэтому кинетические зависимости концентрации никеля (2+) от времени продолжительности сорбции разбили на три области [2]: $\tau > 4$ мин, $\tau = 4 \div 45$ мин и $\tau > 45$ мин, предположив, что первая область соответствует внешнедиффузионной области, третья – внутридиффузионной, а вторая – промежуточной.

В первой и третьей областях кинетические зависимости концентрации катиона никеля (2+) от продолжительности сорбции интерпретировали уравнениями первого порядка. Для первой области были получены линейные зависимости $\ln C_\tau$ от $\tau$ (рис.2, кривая 1, 2 и 3), которые аппроксимируются следующими уравнениями для температур 303; 323 и 343 К соответственно:

$$C(\tau) = -0{,}0017k_1 - 6{,}6912, \quad R^2 = 0{,}97;$$

$$C(\tau) = -0{,}0020k_1 - 6{,}8307, \quad R^2 = 0{,}96;$$

$$C(\tau) = -0{,}0024k_1 - 6{,}8520, \quad R^2 = 0{,}98.$$

Здесь $R^2$ – фактор достоверности.

В третьей области линейные зависимости степени извлечения $F = (C_0 - C_\tau)/(C_0 - C_\infty)$, где $C_0$, $C_\tau$ и $C_\infty$ – начальная, текущая и равновесная концентрации катиона никеля (2+), от $\sqrt{\tau}$ аппроксимируются следующими уравнениями (рис.3, кривые 1, 2 и 3 соответственно):

$$F(\sqrt{\tau}) = 0{,}0009\mathrm{tg}\alpha + 0{,}8908, \; R^2 = 0{,}88;$$

$$F(\sqrt{\tau}) = 0{,}0009\mathrm{tg}\alpha + 0{,}8405, \; R^2 = 0{,}90;$$

$$F(\sqrt{\tau}) = 0{,}0009\mathrm{tg}\alpha + 0{,}7657, \; R^2 = 0{,}97.$$

По тангенсу угла наклона была найдена константа скорости реакции внутренней диффузии

$$k_2 = \frac{\pi^3}{36}\mathrm{tg}\alpha = 6{,}97 \cdot 10^{-7} \text{ л/(моль·с)}.$$

Константа скорости внешней диффузии $k_1$ при температурах опыта 303; 323 и 343 К составила соответственно $1{,}7 \cdot 10^{-3}$, $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ и $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с).

Полученные значения констант скорости подтверждают сделанное выше предположение о смене лимитирующей стадии процесса: до 4 мин – внешнедиффузионная стадия процесса, свыше 45 мин –

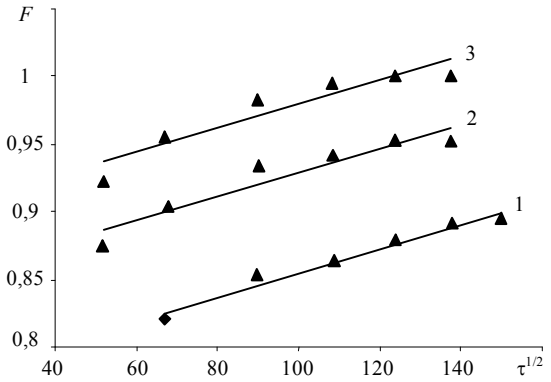



Рис.3. Зависимости $F(\tau^{1/2})$ для третьей области

внутридиффузионная. Интервалу времени $\tau = 4 \div 45$ мин соответствует промежуточная область, определяемая отношением скоростей сорбции катионов никеля (2+) на поверхности и внутри зерна конкреций.

Признаки протекания процесса сорбции во внешнедиффузионной области известны [3]:

- первый порядок реакции, где константа скорости вшеннедиффузионной области определятся по уравнению $k = \frac{DS}{\delta V}$, где $D$ – коэффициент диффузии; $S$ – поверхность твердого тела; $\delta$ – толщина эффективного диффузионного слоя; $V$ – объем раствора;
- определяющее влияние интенсивности перемешивания на скорость процесса, причем $\delta$ существенно зависит от интенсивности перемешивания, а коэффициент диффузии довольно слабо;
- незначительная зависимость скорости процесса от температуры, а следовательно, малая величина кажущейся энергии активации процесса.

О протекании процесса сорбции во внутридиффузионной области свидетельствуют следующие признаки [3]:

- снижение скорости сорбции по мере увеличения продолжительности процесса;
- сравнительно малая зависимость скорости процесса от температуры;
- независимость скорости сорбции от скорости перемешивания.

Для подтверждения наличия внешне- и внутридиффузионной областей сорбционный процесс провели для ЖМК трех гранулометрических составов (–1,0 + 0,8; –0,63 + 0,8 и –0,4 + 0,1 мм) и двух скоростях перемешивания (250 и 300 об./мин) при температуре 303 К.

Кинетические зависимости концентрации катионов никеля (2+) в исследуемом растворе от времени процесса сорбции аналогично разбили на три области, причем, как и ранее, первую и третью области интерпретировали уравнениями первого порядка. Для первой области ($\tau > 4$ мин) были получены линейные зависимости $\ln C_\tau(\tau)$, которые аппроксимируются следующим образом (рис.4, 5):

| Гранулометрический состав, мм | –1,0+0,8 | –0,63+0,8 | –0,4+0,1 |
|---|---|---|---|
| Скорость перемешивания, об./мин | 300 | 250 | 300 |
| $C(\tau)$ | $-0{,}0012k_1 - 6{,}5122$ | $-0{,}001k_1 - 6{,}5218$ | $-0{,}0017k_1 - 6{,}6920$ |
| $R^2$ | 0,96 | 0,99 | 0,97 |

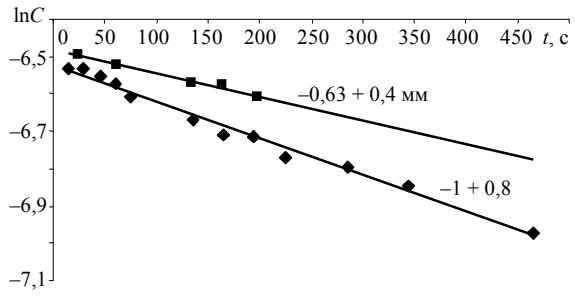



Рис.4. Зависимости величины $\ln C_\tau(\tau)$ для ЖМК гранулометрического состава –1,0 + 0,8 и –0,63 + 0,4 мм и скорости перемешивания 250 об./мин

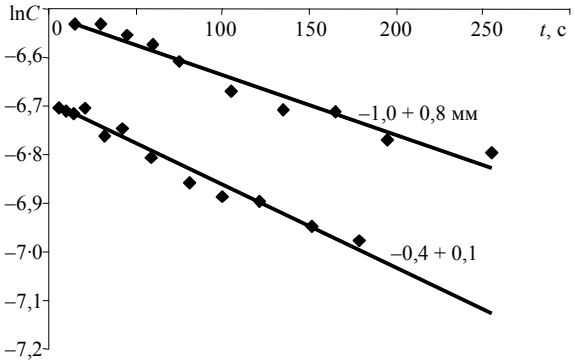



Рис.5. Зависимости величины $\ln C_\tau(\tau)$ для ЖМК гранулометрического состава –1,0 + 0,8 и –0,4 + 0,1 мм и скорости перемешивания 300 об./мин

В третьей области ($\tau > 45$ мин) линейные зависимости $F(\tau^{-1/2})$ аппроксимировали следующим образом (с гранулами –1,0 + 0,8 мм проведено два опыта):

| Гранулометрический состав, мм | –1,0+0,8 | –0,63+0,8 | –0,4+0,1 |
|---|---|---|---|
| Скорость перемешивания, об./мин | 300 / 250 | 250 | 300 |
| $F(\tau^{-1/2})$ | 0,0026tgα + 0,6800 / 0,0024tgα + 0,6665 | 0,0023tgα + 0,7032 | 0,0009tgα + 0,8908 |
| $R^2$ | 0,95 / 0,96 | 0,93 | 0,88 |

Константы скорости сорбции катионов никеля (II) на ЖМК в зависимости от гранулометрического состава ЖМК и интенсивности перемешивания при температуре 303 К характеризуют следующие данные:

| Гранулометрический состав, мм | –1,0 + 0,8 | –0,4 + 0,1 | –1,0 + 0,8 | –0,63 + 0,4 |
|---|---|---|---|---|
| Скорость перемешивания, об./мин | 300 | 300 | 250 | 250 |
| $k_1$, л/(моль·с) | $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ | $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ |
| $k_2$, л/(моль·с) | $4{,}95 \cdot 10^{-6}$ | $6{,}97 \cdot 10^{-7}$ | $5{,}81 \cdot 10^{-6}$ | $4{,}55 \cdot 10^{-6}$ |

Как видно, константа скорости внешней диффузии растет с уменьшением радиуса гранул ЖМК, так как увеличивается площадь раздела фаз, а константа скорости внутренней диффузии уменьшается в силу снижения градиента концентрации при увеличении кривизны поверхности.

Константа скорости внешней диффузии повышается с ростом интенсивности перемешивания вследствие уменьшения толщины эффективного диффузионного слоя δ. При гранулометрическом составе –1,0 + 0,8 мм и скоростях перемешивания 250 и 300 об./мин $k_2 = 4{,}95 \div 5{,}81 \cdot 10^{-6}$ л/(моль·с), что не превышает погрешности расчетов и показывает независимость константы скорости внешней диффузии от скорости перемешивания.

Значение энергии активации определяли, используя логарифмическое уравнение Аррениуса:

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

Согласно уравнению и определенным значениям констант скоростей построили графическую зависимость логарифма константы скорости реакции от величины обратной температуры: $\ln k = f\left(T^{-1}\right)$, которая является прямолинейной. По угловому коэффициенту $-\frac{E_a}{R}$ рассчитали значение энергии активации: $E_a = R \cdot |tg\alpha|$.

Значение энергии активации процесса сорбции составило $E_a = 7{,}429$ кДж/моль. Низкое значение энергии активации позволяет предположить, что лимитирующей стадией процесса является внешняя диффузия. Данное значение энергии активации совпало со значением энергии активации сорбции марганца (2+) на клиноптилолите [1]. Таким образом, данный факт подтверждает отсутствие химических взаимодействий катионов никеля (2+) на поверхности ЖМК.

Работа выполнена согласно проекту № 3797 ведомственной научной программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» подпрограммы № 2 «Прикладные исследования и разработки по приоритетным направлениям науки и техники».

**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 рацио-

нальному природопользованию» / СПГГИ(ТУ). СПб, 2000. С.88-90.

2. *Воропанова А.А.* Методы извлечения компонентов из слабоконцентрированных растворов / Владикавказский научный центр. Владикавказ, 2002. 271 с.

3. *Зеликман А.Н.* Теория гидрометаллургических процессов / А.Н.Зеликман, Г.М.Вольдман, Л.В.Белявская. М.: Металлургия, 1983. 423 с.

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

5. 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.63-65.

6. 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.

7. Утилизация никеля из промывных вод / С.В.Плохов, Д.В.Кузин, В.А.Плохов и др. // Экология и промышленность России. 2001, апрель. С.11-13.

8. *Шадерман Ф.И.* Природные цеолиты в технологиях водоподготовки и очистки сточных вод. М.: Металлургия, 1998. 53 с.