УДК 628.33: 553.3: 552.124.4

И.Т.ЖАДОВСКИЙ
Металлургический факультет,
группа ЭП-02, ассистент профессора

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ЖЕЛЕЗА (II) ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫМИ КОНКРЕЦИЯМИ

Определены кинетические характеристики процесса сорбции железа (II) железомарганцевыми конкрециями: константы скорости реакции при различных температурах, кажущаяся энергия активации процесса.

The kinetic performances of process of sorption of iron (II) ferro-manganese nodules of a specific reaction rate are defined at different temperatures apparent critical increment of energy of process.

Для очистки сточных вод многих металлургических предприятий, а также артезианских вод, используемых для питьевого водоснабжения, от катионов железа (II) предложено использование пиролюзитсодержащего сорбента – железомарганцевых конкреций (ЖМК) [2]. Это неорганический фильтрующий материал, позволяющий без применения специальных окислителей, необходимых для перевода Fe^{2+} в Fe^{3+}, извлекать из сточных вод катионы железа (II). Емкость по железу (II) ЖМК составляет от 46,34 до 123,56 г·кг$^{-1}$ против 3,25 г·кг$^{-1}$ импортного аналога [3].

В данной работе исследована кинетика сорбции железа (II) на образцах ЖМК. Скорость сорбции катионов железа (II) на образцах ЖМК изучали в статических условиях в термостатированном аппарате, используя две фракции ЖМК с размерами гранул –0,25 + 0,1 и –0,5 + 0,25 мм, при температурах 10, 15 и 20 °С. Соотношение объема жидкой фазы V (в миллилитрах) к массе твердого образца m (в граммах) составило $V/m = 100$, скорость перемешивания 400 об/мин. Концентрацию Fe определяли фотометрическим методом по светопоглощению с роданидом [1]. Результаты эксперимента приведены в таблице и на рис.1.

В результате исследований для температур 10, 15, 20 °С на образце ЖМК были получены линейные зависимости логарифма концентрации ln$C$ от времени τ: ln$C = f(\tau)$ (рис.2).

Экспериментальные определенные концентрации железа (II) в зависимости от времени сорбции

Время, с	Гранулометрический состав			
	–0,25 + 0,1 мм			–0,5 + 0,25 мм
	Температура, С°			
	10	15	20	20
	Концентрация $C\cdot10^{-2}$, моль·л$^{-1}$			
0	0,0448	0,0226	0,0091	0,0081
10	0,0238	0,0175	0,0073	0,0077
20	0,0177	0,0134	0,0061	0,0061
30	0,0161	0,01	0,0057	0,0043
40	0,0124	0,0077	0,0041	0,003
50	0,0118	0,0057	0,002	0,0027
60	0,0107	0,0054	0,0016	0,002
70	0,0111	0,0023	0,0014	0,0016
80	0,0097	0,0023	0,0009	0,0016
90	0,0081	0,0023	0,0005	0,0005
100	0,0054	0,0018	0,0004	0,0004
110	0,0041	0,0013	0,0002	0,0002
120	0,0041	0,0013	–	–
140	0,0041	–	–	–
150	0,0023	–	–	–

Обработка кинетических прямых методом наименьших квадратов по тангенсу угла наклона прямой позволила определить константы скорости реакции:

Константа скорости реакции k, $с^{-1}$	Температура, К
0,015 ± 0,001	283
0,024 ± 0,001	288
0,035 ± 0,002	293

По характеру распределения экспериментальных данных (рис.2) и периоду полупревращения процесс сорбции на ЖМК является реакцией первого порядка. Энергию активации определяли, используя логарифмическое уравнение Аррениуса:

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

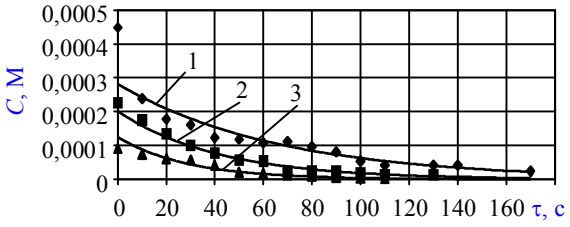


Рис.1. Экспериментальная зависимость концентрации железа (II) от времени на образцах ЖМК с размерами гранул –0,25 + 0,1 мм
1, 2, 3 при 10, 15, 20 °С соответственно

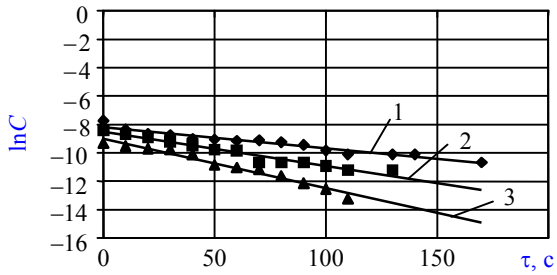


Рис.2. Изменение концентрации железа (II) от времени на образцах ЖМК с размерами гранул –0,25 + 0,1 мм
1, 2, 3 при 10, 15, 20 °С соответственно

Согласно уравнению и определенным значениям констант скорости построили графическую зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры: $\ln k = f\left(T^{-1}\right)$, которая является прямолинейной (рис.3).

По угловому коэффициенту $-E_a/R$ рассчитали значение энергии активации

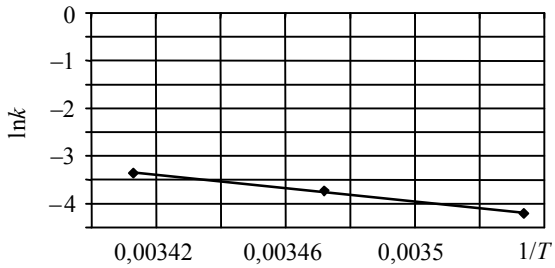


Рис.3. Зависимость логарифма константы скорости сорбции железа (II) на образцах ЖМК

$$E_a = R|\mathrm{tg}\,\alpha|.$$

Энергия активации процесса сорбции E_a = 58,5 кДж·моль$^{-1}$. Таким образом, высокая энергия активации и порядок реакции, равный единице, позволяют предположить, что лимитирующей стадией процесса является химическая реакция:

$$MnO_2 + 2Fe^{2+} + 5H_2O \Rightarrow$$
$$MnO + 2Fe(OH)_3\downarrow + 4H^+.$$

Выводы

1. В результате исследований были 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 58,5 кДж·моль$^{-1}$, порядок реакции, равный единице.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лурье Ю.Ю.* Унифицированные методы анализа вод // М.: Химия, 1971.

2. 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.

3. Сорбция железа (2^+) железомарганцевыми конкрециями / Д.Э.Чиркст, О.В.Черемисина, М.И.Иванов, А.А.Чистяков // Журнал прикладной химии. 2005. Т.78.

Научный руководитель д.х.н. проф. *Д.Э.Чиркст*