

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ ХРОМА (III) КАРБОНАТНЫМИ ПОРОДАМИ

Сафонова А.В., Ниязи Ф.Ф., Мальцева В.С.

ФГБОУ ВПО Юго-Западный государственный университет, Курск
Курск, Россия (305040, г. Курск, ул. 50 лет октября, 94),
e-mail: ginger313@mail.ru

Данная статья посвящена очистке сточных вод от ионов хрома (III) природной карбонатной породой. Установлено влияние водородного показателя среды на процесс сорбции и выбор сорбента для очистки сточных вод от тяжёлых металлов. Рассмотрены оптимальные условия сорбции. Рассчитана степень очистки сточных вод от ионов хрома (III). При изучении кинетики установлен ступенчатый характер кинетических кривых сорбции. Это является следствием того, что адсорбция ионов хрома (III) происходит на микропористых карбонатных породах. S-образная изотерма относится к изотермам переходного пористого сорбента. По уравнению Лэнгмюра рассчитаны константы сорбции и значение предельной адсорбции карбонатной породой ионов хрома (III). По форме изотерм сделано предположение о механизме процесса сорбции. Показано, что сорбция ионов хрома (III) карбонатными породами Курской области является самопроизвольным процессом, а сам процесс сорбции имеет сложный характер.

Ключевые слова: очистка, сточные воды, сорбция, ионы хрома, карбонатная порода, кинетика, изотерма, уравнение Лэнгмюра, константы сорбции.

THERMODYNAMICS AND KINETICS OF SORPTION OF IONS OF CHROME (III) CARBONATE ROCKS

Sazonova A.V., Niyazi F.F., Maltseva V.S.

FGBOU VPO Southwest State University, Kursk
Kursk, Russia (305040, Kursk, street of 50 years of October, 94),
e-mail: ginger313@mail.ru

This article deals with wastewater from the ions Cr (III) natural carbonate rock. The influence of pH medium on the sorption process and the choice of sorbent for the purification of waste water from heavy metals. Examined the optimal conditions of sorption. Calculated the degree of sewage treatment from ions of chromium (III). The degree of purification (%) shows the percentage of the absolute quantity of substance that a sorbent is captured and provides a fairly complete picture of the nature of the process. In studying the kinetics of stepwise set of kinetic curves of sorption. This is due to the adsorption of chromium ions (III) occurs on microporous carbonate rocks. S-shaped isotherm refers to the isotherms of transitional porous sorbent. According to equation Langmuir adsorption constants calculated sorption and the limiting adsorption of carbonate rock of chromium ions (III). The shape of the isotherms has been suggested on the mechanism of sorption process. It is shown that the sorption of ions of chromium (III) carbonate rocks of the Kursk region is the spontaneous process, and the process of sorption is complex.

Keywords: cleaning, sewage, sorption, chrome ions, carbonate rocks, kinetics, an isothermal curve, the equation of Langmuir's, a sorption constant.

Введение

Одним из основных источников загрязнения водных ресурсов является промышленное производство. Серьёзную проблему представляет удаление из сточных вод ионов хрома (III) и хрома (VI). Наиболее перспективным способом удаления данных загрязнителей является сорбционный метод [4].

В качестве сорбентов часто используются активированные угли, синтетические сорбенты, различные отходы производства. Адсорбция на активированных углях – один из эффективных методов очистки сточных вод. Од-

нако такие угли являются дорогостоящими адсорбентами и производятся в небольших количествах [3].

Мощный меловой пояс простирается через весь Европейский континент, включая север Франции, южную часть Англии, Польшу, Украину, Россию, и смещается в Азию – Сирию и Ливийскую пустыню [2].

Курская область обладает уникальными по объёмам и разнообразию природными карбонатными ресурсами. Данные местные сорбенты в десятки раз дешевле искусственных адсорбентов, могут обеспечивать достаточно высокую степень очистки сточных вод.

Целью данной работы является изучение кинетических и термодинамических параметров процесса сорбции ионов хрома (III) сточных вод гальванических производств.

При выборе сорбента в процессе очистки воды можно исключить стадию регенерации и тем самым упростить его. Кроме того, используемые в промышленности сорбенты должны подщелачивать очищаемую воду, то есть корректировать значение pH раствора. Этим требованиям отвечает изучаемая природная карбонатная порода.

Экспериментальная часть

Структурные и микроскопические характеристики изучаемой карбонатной породы определяли по методу однородного поля с помощью поляризационно-интерференционного микроскопа BIOLAR. Исследования показали, что исходные породы слагаются тригональными кристаллами кальцита и ромбическими кристаллами доломита.

Проведенный химический анализ сорбента показал, что большую долю изучаемого сорбента составляет кальцит [5].

В качестве адсорбтивов использованы модельные водные растворы и сточные воды цеха покрытия металлов гальваническим способом, содержащие ионы хрома (III). Для приготовления водных растворов использовали реактивы квалификации «ч.д.а.» и «х.ч.». Исследовали водные растворы хрома (III) с концентрацией 0,02 г/л при температуре 298 К в объёме раствора $V=50$ мл.

Определение суммарного содержания малых количеств хрома (III) и (VI) проводили фотометрическим методом по стандартной методике. Дифенилкарбазид реагирует в кислой среде с бихромат-ионами с образованием соединения фиолетового цвета, в котором хром содержится в восстановленной форме, в виде хрома (III), а дифенилкарбазид окислен до дифенилкарбазона. Метод очень чувствителен: при $\lambda=540$ нм молярный коэффициент поглощения $E=4,2 \cdot 10^4$.

В работе использован метод одноступенчатой статической сорбции. Сорбцию проводили добавлением к изучаемым растворам хрома (III) навески карбонатных пород, измельчённые до зёрен размером 0,06-2,0 мм. Затем перемешивали магнитной мешалкой и через определённые промежутки времени отбирали пробы и определяли остаточную концентрацию ионов хрома (III).

Результаты исследования и их обсуждение

Для нахождения оптимальных параметров сорбции, а также установления сорбционных свойств было изучено влияние массы карбонатной породы на сорбцию ионов хрома (III), представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние массы карбонатных пород на сорбцию ионов хрома (III) при соотношении фаз: $t=30$ мин, $V=50$ мл, $C=0,02$ г/л

m, г	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	1	1,5
$C_{ост}$, мг/л	2,22	1,60	1,36	0,88	0,52	0,14	0
S, %	99,4	99,6	99,65	99,775	99,90	99,975	100
pH	6,82	6,97	7,28	7,24	7,26	7,20	7,26

Известно, что существенное влияние на процесс сорбции и выбор сорбента для очистки сточных вод оказывает водородный показатель среды (pH). В процессе сорбции ионов хрома (III) наблюдается повышение значения pH среды с 3,58 до 7,26, что можно объяснить гидролизом карбонатов кальция и магния. Это может быть немаловажным фактором при выборе сорбента для нейтрализации сточных вод в процессе очистки кислых промстоков.

Степень очистки (CO, %) показывает долю абсолютного количества вещества, которое улавливается сорбентом и дает достаточно полное представление о характере процесса. Данный показатель является важным критерием при определении оптимальных условий процесса сорбции и рассчитывается по следующей формуле:

$$CO = \frac{(C_0 - C_{OCT}) \cdot 100\%}{C_0}, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация, г/л;

C_{OCT} – остаточная концентрация, г/л.

Полученные данные позволяют выбрать оптимальные условия сорбента для определения кинетики сорбции ионов хрома (III) карбонатными породами. Результаты исследований представлены кинетической кривой на сорбции ионов хрома (III) карбонатной породой (рисунок 1).

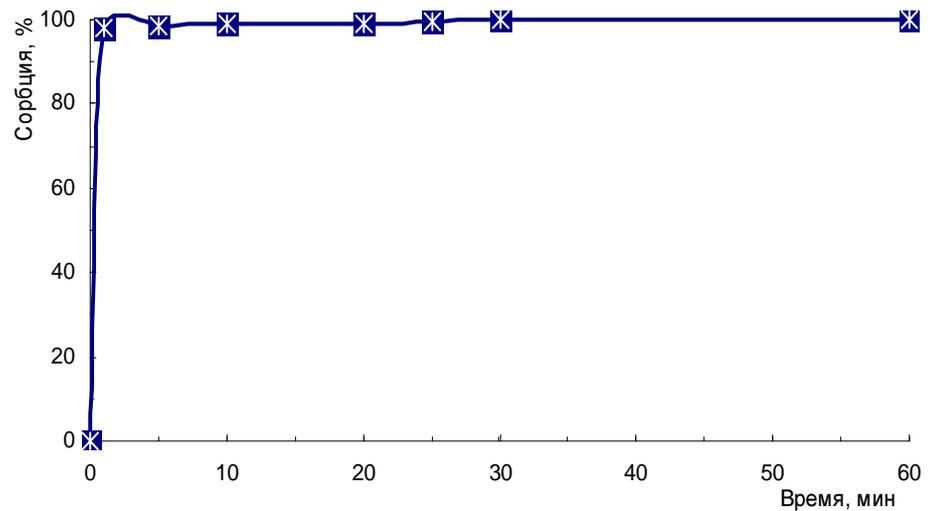


Рисунок 1. Кинетическая кривая сорбции ионов хрома (III) карбонатной породой

На первом участке ступенчатой кинетической кривой сорбция ионов хрома (III) продолжается первую минуту после начала контактирования фаз. На втором участке в течение последующих 2–30 минут величина сорбции незначительно возрастает. Полная сорбция ионов хрома (III) происходит после 30-минутного взаимодействия, наступает сорбционное равновесие. Дальнейшее увеличение времени контактирования нецелесообразно.

Сопоставление рассмотренных литературных данных [1] и данных полученных нами позволяет сделать следующий вывод: ступенчатый характер кинетических кривых сорбции является следствием того, что адсорбция ионов хрома (III) происходит на микропористых карбонатных породах. На первом этапе сорбции существенную роль играет массоперенос на границе раздела фаз и взаимодействие ионов хрома (III) с поверхностью карбонатной породы, на втором этапе – внутренняя диффузия ионов хрома (III) в доступные по размерам поры сорбента, позволяющая ионам хрома (III) вновь сорбироваться на внешней поверхности сорбента. Установлено, что для всех ступенчатых кинетических кривых первый участок можно описать с помощью уравнений первого порядка, а второй участок не описывается интегральными уравнениями кинетических моделей ни первого порядка, ни второго порядка.

Полученные результаты исследований показали высокую адсорбционную способность карбонатной породы по отношению к ионам хрома (III). Сорбционную ёмкость карбонатных пород для ионов хрома (III) составляет 0,67 мг/г сорбента.

Основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере адсорбции на нем определяемых веществ могут быть получены из изотерм абсорбции, характеризующих зависимость сорбционных свойств (Γ) от концентрации (C) сорбируемого компонента при постоянной температуре: $\Gamma=f(C)$.

Для построения изотермы сорбции ионов хрома (III) по градуировочному графику оптическая плотность – концентрация раствора были найдены равновесные остаточные концентрации ионов хрома (III).

Сорбцию (Γ , ммоль/л) ионов хрома (III) рассчитывали по следующей формуле:

$$\Gamma = \frac{(C - C_{ост}) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

где C – исходная концентрация, ммоль/л;

$C_{ост}$ – равновесная (остаточная) концентрация, ммоль/л;

m – масса навески сорбента, г;

V – объем раствора, л.

Полученные данные использовались для построения изотерма сорбции ионов хрома (III) при 298 К, представленных на рисунке 2.

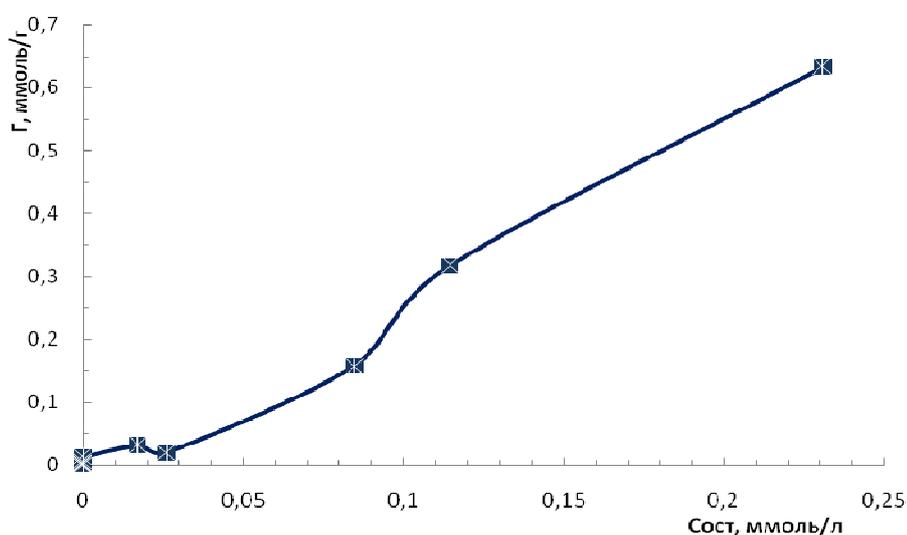


Рисунок 2. Изотерма сорбции ионов хрома (III) карбонатной породой

По классификации, данной Брунауэром, Эмметом и Теллером, изотермы, характеризующие процесс адсорбции на природном карбонатном сорбенте ионов хрома (III), больше напоминают изотерму IV типа. Согласно рисунку 2, по форме изотермы можно сделать предположение о том, что данная S-образная изотерма относится к изотермам переходно-пористого сорбента. Выпуклые участки изотермы сорбции указывают на наличие в сорбентах микропор, но, кроме того, имеют еще и макропоры, на которые указывают вогнутые участки. Чем круче изотерма, тем мельче микропоры. Нижняя часть S-образной кривой от начала координат до точки перегиба соответствует образованию мономолекулярного слоя, а затем происходит полимолекулярная адсорбция, объясняющая дальнейший подъем кривой.

Уравнение Лэнгмюра описывает изотерму адсорбции во всех областях равновесных концентраций. На практике для аналитического описания изотермы мономолекулярной адсорбции чаще всего используют линейную форму уравнения Лэнгмюра:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{пр}} C + \frac{1}{A_{пр} k}, \quad (3)$$

где A – удельная адсорбция, ммоль/г;

$A_{пр}$ – предельная адсорбция, ммоль/г;

C – равновесная концентрация адсорбата, ммоль/л;

k – адсорбционная константа.

Уравнение (3) представляет собой уравнение прямой. По этой зависимости определяют величину предельной адсорбции.

По экспериментальным данным строим график $C/A=f(C)$ и проводим его линейную аппроксимацию.

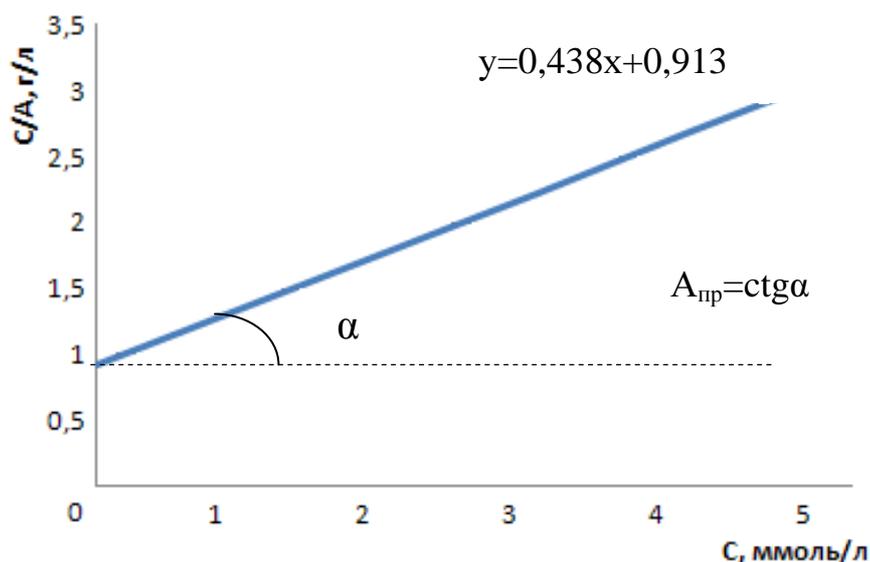


Рисунок 3. Линейная форма уравнения Лэнгмюра сорбции ионов хрома (III) карбонатной породой

На основании проведенных экспериментальных данных найдены константы уравнения Лэнгмюра сорбции ионов хрома (III) карбонатной породой и представлены в сводной таблице 2.

Таблица 2. Сводная таблица экспериментальных данных сорбции ионов хрома (III) карбонатной породой

C , ммоль/л	0	0,016923	0,026154	0,084615	0,114423	0,230769
A , ммоль/г	0,01282	0,031487	0,063231	0,157436	0,316698	0,633337
C/A , г/л	0	0,5374599	0,413625	0,537459	0,361299	0,36438
$A_{пр}$, ммоль/г	2,283105					
k	1,6635					

Заключение

По форме изотерм можно сделать предположение о механизме процесса сорбции [1]. Показано, что для данного процесса сорбции характерны изотермы ленгмюровского типа, так как обратная величина

удельной сорбции в значительной области концентрации есть линейная функция обратной величины равновесной концентрации ионов хрома (Ш) в растворе.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что сорбция ионов хрома (Ш) карбонатными породами Курской области является самопроизвольным процессом, а сам процесс сорбции имеет сложный характер.

Предлагаемый способ сорбционной очистки сточных вод от ионов хрома (Ш) расширяет ассортимент применяемых при очистке материалов, позволяет использовать в качестве сорбента местные карбонатные породы.

В технологическом исполнении процесс сорбции необходимо осуществлять в контактных адсорберах, оснащенных механическими мешалками периодического действия. Разделение твердой и жидкой фаз проводится путем декантации и фильтрования. Регенерировать отработанный сорбент экономически нецелесообразно, поэтому его необходимо утилизировать.

Одним из путей утилизации карбонатного сорбента является использование в качестве наполнителей [6]. Это связано с тем, что карбонат кальция в современной мировой индустрии является широко используемым материалом.

Развитие отраслей резинотехнической, стеклянной, бумажной, полимерной и др. промышленности требует увеличения выпуска качественных наполнителей, к которым, в первую очередь, относится мел. Отличительная особенность этого природного материала связана с тем, что он легко добывается и перерабатывается при относительно небольших затратах. Его добыча и переработка не вызывает серьезных экологических нарушений, а запасы практически неограниченны во многих Европейских странах, странах бывшего СНГ и в России.

Список литературы

1. Алыков Н.М., Павлова А.В. Сорбционное удаление из воды ионов тяжёлых металлов // Безопасность жизнедеятельности. - 2010. - №4. - С. 17-20.
2. Вергель Н.Л., Лючкин В.А., Литовченко Н.И. Месторождения неметаллических полезных ископаемых Курской области. Курск, 2004. - 261 с.
3. Кирейчева Л.В., Андреева Н.П. Комплексные сорбенты для очистки сточных вод от органических соединений и ионов тяжёлых металлов // Водочистка, водоподготовка, водоснабжение. - 2009. - №1. - С. 43-46.
4. Линников О.Д., Родина И.В., Шевченко В.Г. Сорбция шестивалентного хрома из водного раствора наноразмерным магнезитом // Вода: химия и экология. - 2011. - №5. - С. 68-75.
5. Мальцева В.С., Бурыкина О.В., Сазонова А.В., Пыхова О.О., Фролова Н.В. Влияние химического состава карбонатных пород на сорбцию ионов тяжёлых металлов // Актуальные проблемы экологии и охраны труда: сборник статей III Международной научно-практической конференции. - 2011. - С. 99-104.

6. Ниязи Ф.Ф., Мальцева В.С., Бурыкина О.В., Сазонова А.В. Кинетика сорбции ионов меди меловыми породами // Известия Курского Государственного Технического Университета. - 2010. - №4. - С. 28-33.

Рецензенты:

Жукова Л.А., д.х.н., профессор кафедры физиологии и химии Курской государственной сельскохозяйственной академии, г. Курск.

Маркович Ю.Д., д.х.н., профессор кафедры химии Курского государственного университета, г. Курск.