

УДК 542.42: 542.723.21+628.3

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ НА ТОРФЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III) И МЕДИ(II) ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Е.С. Дремичева

(Казанский государственный энергетический университет; e-mail: lenysha@mail.ru)

Изучена кинетика сорбции ионов меди(II) и железа(III) из модельных растворов торфом. Показано, что процесс сорбции протекает достаточно быстро и практически заканчивается через 20 мин. На основании экспериментальных кривых поглощения с помощью уравнений диффузионной и химической кинетики установлено, что процесс сорбции идет в диффузионном режиме, при этом вклад в общую скорость процесса вносит стадия химического взаимодействия ионов металла с функциональными группами торфа. Определена эффективность сорбционного процесса и показана возможность использования торфа в качестве сорбента для доочистки сточных вод от ионов меди(II) и железа(III) на промышленных объектах.

Ключевые слова: сорбция, ионы тяжелых металлов, торф, кинетика процесса.

В связи с ростом промышленного производства происходит увеличение потребления природной воды и, как следствие, повышение объема образующихся сточных вод. Недостаточно очищенные сточные воды являются основным источником загрязнения и засорения естественных водоемов, приводят к существенным физико-химическим изменениям свойств и состава воды, делая ее непригодной для хозяйственного и бытового потребления.

К числу наиболее распространенных токсических примесей сточных вод относятся тяжелые металлы. Источниками этих примесей являются воды текстильных, кожевенных, гальванотехнических, химических и машиностроительных предприятий, а также предприятий рудного и шахтного производства [1].

Способы очистки сточных вод от тяжелых металлов можно разделить на три основные группы.

1. *Реагентные методы.* Для очистки этими способами применяют процесс осаждения и выделения металлов в виде гидроксидов, оксидов, сульфидов и других нерастворимых соединений с величиной произведения растворимости $K_s < 10^{-10}$.

2. *Ионнообменные методы.* Очистка может проводиться как на природных, так и на синтетических сорбентах, при этом происходит обмен находящихся в растворе ионов тяжелых металлов на ионы водорода, натрия или калия, изначально закрепленных на матрице сорбента.

3. *Электрохимические методы.* Очистка сточных вод осуществляется в электролизерах с растворимыми и нерастворимыми электродами; используют коагулирование в электрическом поле и электрофлотационный метод [2].

Каждый из перечисленных методов имеет как преимущества, так и недостатки. Например, для очистки концентрированных стоков целесообразно применять электрохимические методы, в результате которых происходит не только очистка воды, но и выделение ценных, достаточно дорогостоящих металлов (например, хрома), пригодных для дальнейшего использования в производстве. Однако в промывных водах концентрация металлов недостаточна, и применение электрохимических методов неэкономично.

Проведение очистки известными способами в одну стадию практически не позволяет достичь конечного содержания примесей тяжелых металлов на уровне нескольких пропромилле. Часто для интенсификации процессов очистки используют дополнительные технологические приемы: обработку сточной воды ультразвуком, применение магнитного и электрического полей, радиационное облучение и др.

Для очистки сточных вод перспективен сорбционный способ, позволяющий проводить доочистку, достигая низких концентраций загрязнителя, и повторно использовать очищенную воду в замкнутых системах водооборота предприятий [3].

При реализации данного метода применяют сорбенты как природного, так и искусственного происхождения минеральной и органической природы. Для очистки от катионов металлов все большее применение находят сорбенты природного происхождения, которые отличаются дешевизной и доступностью. В качестве такого сорбента нами рассматривался торф.

Скорость достижения равновесия при сорбции, а также сорбционная емкость являются важ-

нейшими характеристиками любого поглотителя и имеют как практическое, так и теоретическое значение. По кинетической зависимости можно определить время, необходимое для установления равновесия в системе сорбент – раствор соли. Эта характеристика позволяет оценить возможность и целесообразность применения сорбента для решения практических задач. Теоретическая обработка экспериментальных данных с помощью диффузионной и химической кинетики дает возможность сделать выводы о механизме протекания сорбции, а также выявить лимитирующие стадии, что может быть использовано для решения ряда практических вопросов по оптимизации ионообменных процессов [4].

Цель данной работы – изучение механизма кинетики сорбции ионов меди(II) и железа(III) торфом с определением эффективности процесса.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в статических условиях контакта раствора солей с верховым торфом из месторождения Сосновое РТ. Природный торф содержит воду и водорастворимые примеси, снижающие его сорбционную емкость, поэтому исследуемые образцы подвергали трехкратному (по 10–15 мин) кипячению в дистиллированной воде и последующей сушке при температуре 105 °С до постоянного веса. Влажность образцов определяли по ГОСТ 23314-91 косвенным весовым методом, она составила 67,05 и 0,93%, для исходного и высушенного торфа соответственно. Начальная концентрация ионов тяжелых металлов в модельных смесях составляла 10 мг/дм³. Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов изучали методом ограниченного объема [5]. Для этого навеску торфа массой 10 г насыпали в конические колбы объемом

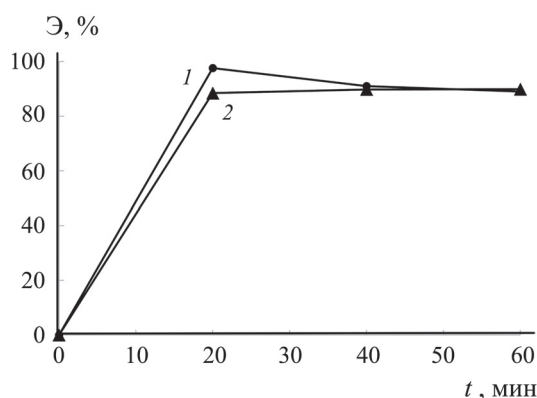


Рис. 1. Зависимость эффективности очистки (%) от времени взаимодействия с торфом, мин: 1 – ионы Fe⁺³, 2 – ионы Cu⁺²

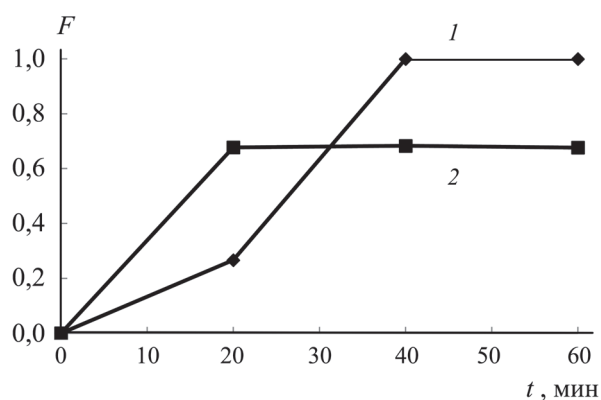


Рис. 2. Зависимость степени достижения равновесия от времени контакта, мин: 1 – ионы Fe⁺³, 2 – ионы Cu⁺²

500 мл и приливали по 100 мл модельного раствора с концентрацией соответственного иона 10 мг/дм³, затем все перемешивали. Растворы с сорбентами выдерживали от 0 до 60 мин (с шагом 20 мин). Далее растворы очищали от мелких частичек сорбента с помощью бумажных фильтров. Остаточное содержание ионов в фильтрате определяли на фотоколориметре «КФК-3» [3].

Результаты и их обсуждение

Эффективность процесса очистки от катионов металлов определяли как отношение остаточного содержания ионов в фильтрате к исходной концентрации раствора, принятой за 100%:

$$\Xi = [(C_1 - C_2)/C_1] \cdot 100, \quad (1)$$

где C_1 и C_2 – концентрация ионов металлов в растворе (мг/дм³) до и после процесса очистки соответственно.

Результаты эффективности сорбции при взаимодействии торфа с модельными смесями представлены на рис. 1. Как видно из представленных результатов, в случае ионов железа на 20-й минуте контакта эффективность очистки составляет ~98%, затем наблюдается процесс десорбции, который завершается на 40-й минуте. Равновесное состояние достигается при эффективности извлечения ионов железа ~90%. В случае очистки от ионов меди степень извлечения за 20 мин достигает 80–85%, затем наступает сорбционное равновесие. Степень достижения равновесия (F) показывает, какая часть общего количества вещества сорбируется к данному моменту времени (рис. 2).

Еще одним параметром эффективности сорбционной очистки является кратность извлечения ионов – отношение исходной концентрации ионов к остаточной ($C_1/C_{\text{равн.}}$), показывающее, во сколько раз снижается концентрация ионов в водных рас-

творях в результате сорбции [6]. Кратность извлечения ионов составила 11,1 и 6,8 для ионов железа и меди соответственно.

Адсорбционную емкость торфа (величину сорбции) рассчитывали по формуле (2):

$$A = (C_1 - C_{\text{равн.}}) \cdot (V/m), \quad (2)$$

где V – объем раствора (дм^3), m – масса сорбента (г), C_1 – исходная концентрация катионов в растворе, $C_{\text{равн.}}$ – равновесная концентрация катионов в жидкой фазе после сорбции (моль/дм^3).

Кинетические исследования показывают, что процесс сорбции протекает достаточно быстро и через 20 мин практически заканчивается. На рис. 3 представлены интегральные кинетические кривые сорбции ионов меди и железа A (моль/г) от времени t (мин).

В целях выяснения механизма процесса сорбции полученные кинетические кривые были обработаны с помощью уравнений диффузионной кинетики. Для внешнедиффузионных процессов кинетическая кривая должна быть линейной [7], если ее представить в координатах $-\ln(A_e - A_t) - t$ (рис. 4, а). Кривые сорбции для ионов меди в течение всего времени и для ионов железа на начальном этапе описываются прямыми, следовательно, диффузия в пленке раствора вносит вклад в общую скорость процесса. При дальнейшем контакте графики сорбции ионов железа искривляются. Согласно литературным данным [7], это свидетельствует о том, что диффузия в зерне сорбента контролирует общую скорость процесса.

В случае химического взаимодействия торфа с ионами тяжелых металлов (реакция ионного обмена) вклад в кинетику может вносить стадия собственно химической реакции между сорбируемым ионом и функциональными группами

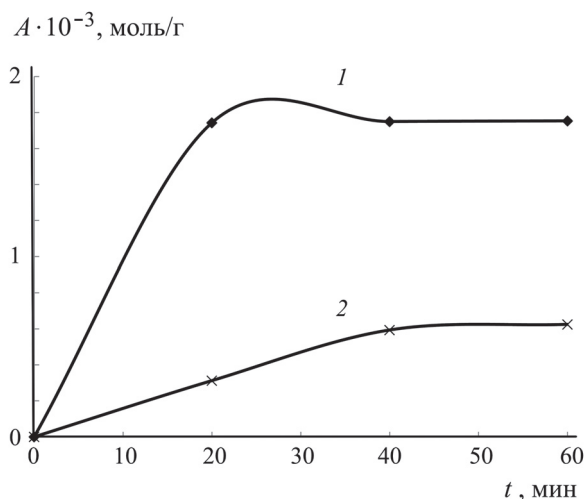


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов железа и меди: 1 – ионы Fe^{+3} , 2 – ионы Cu^{+2}

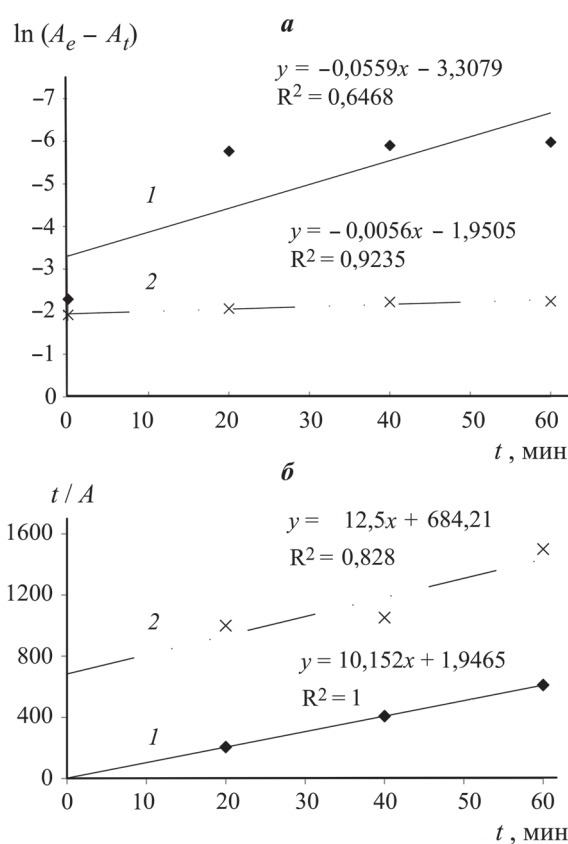


Рис. 4. Изменения кинетических кривых в моделях псевдопервого (а) и псевдвторого (б) порядка: 1 – ионы Fe^{+3} , 2 – ионы Cu^{+2}

поглотителя. Поэтому для выявления вклада химической стадии при описании сорбционного процесса использовали модели псевдопервого и псевдвторого порядка [6]. Линейные формы этих моделей представлены уравнениями (3) и (4) соответственно:

$$\ln(A_e - A_t) = \ln A_e - k_1 t, \quad (3)$$

$$t / A_t = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} t, \quad (4)$$

где A_e и A_t – количество сорбированного иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t ; k_1 – константа скорости сорбции в модели псевдопервого порядка; k_1 – константа скорости сорбции в модели псевдвторого порядка.

Следует отметить, что уравнение модели псевдопервого порядка идентично уравнению пленочной диффузии. Однако в случае диффузии в пленке скорость процесса зависит от размера частиц сорбента и толщины пленки. Если вклад вносит химическая реакция, то скорость сорбции зависит только от концентрации ионов и температуры. Таким образом, в случае модели псевдопервого порядка сорбции предшествует диффузия.

Лимитирующей стадией как в псевдопервом, так и в псевдвтором порядке реакции является химическая реакция ионного обмена. В этом случае предполагается, что реакция между сорбентом и функциональной группой сорбента является реакцией второго порядка и они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1 [4, 8]. На рис. 4 представлены изменение кинетических кривых в моделях псевдопервого и псевдвторого порядка. Для установления модели, оптимально описывающей сорбцию меди и железа на торфе, сравнивались коэффициенты корреляции для каждого иона. Установлено, что сорбция ионов меди наилучшим образом описывается моделью псевдопервого порядка, а ионов железа – моделью псевдвторого порядка. Кинетические кривые сорбционного извлечения ионов железа и меди линеаризируются в координатах $\ln(A) - t$, что дает хорошую основу для моделирования кинетики сорбции. Полученные новые данные о кинетике сорбции позволяют расширить область представлений о механизме взаимодействия торфа с ионами тяжелых металлов, а именно меди (II) и железа (III).

Таким образом, использование торфа в качестве сорбента для доочистки промышленных стоков от ионов тяжелых металлов позволяет значительно снизить их содержание, но снижение до нормативов (ПДК для воды 2-й категории по меди и железу составляет 0,3 и 0,1 мг/дм³ соответственно) для сброса в городскую водоотводящую сеть пока не достигнуто. Установлено, что торф обладает селективностью по отношению к ионам железа и меди, поэтому время контакта должно подбираться индивидуально, так как в некоторых случаях наблюдается процесс десорбции ионов металлов из сорбента обратно в раствор.

Полученные результаты обработки экспериментальных данных с помощью уравнений диффузионной кинетики показывают, что механизм процесса сорбции ионов железа (III) и меди (II) торфом достаточно сложен. Общий вклад в результирующую скорость процесса вносят как диффузионные процессы, так и стадия химического взаимодействия между сорбентом и функциональными группами торфа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Канализация населенных мест и промышленных предприятий. Справочник проектировщика // Под общ. ред. В.Н. Самохина. М., 1981.
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство // Под ред. В.Н. Кудрявцева. М., 2002.
3. Лаптедальче Н.К., Дремичева Е.С. // Вода: химия и экология. 2014. № 12 С. 81.
4. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С. и др. // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 1. С. 87.
5. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М., 1980.
6. Лозинская Е.Ф., Косолапова Н.И., Смородько А.В., Митракова Т.Н. // Химия растительного сырья. 2015. № 2. С. 209.
7. Гельферих Ф. Иониты (основы ионного обмена). М., 1962.
8. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. // Separ. Purif. Methods. 2000. Vol. 29. P. 189.

Поступила в редакцию 12.09.16

STUDYING THE KINETICS OF SORPTION ON PEAT IONS OF IRON (III) AND COPPER (II) FROM WASTEWATER

E.S. Dremicheva

(Kazan State power Engineering University; e-mail: lenysha@mail.ru)

The sorption's kinetics on peat of copper(II) ions and iron(III) from model solutions are studied. Sorption process takes place quickly and almost complete after 20 minutes. Based on the processing of the experimental absorption curves of the equations of chemical kinetics and diffusion found that the sorption process is in the diffusion mode. Contribute to the overall speed of the process also makes the chemical interaction of metal ions stage with functional groups peat. The efficiency of the sorption process is defined. Use of peat as a sorbent for purification of waste water from the copper(II) ions and iron(III) at industrial sites is possibility.

Key words: sorption, ions of heavy metal, peat, process kinetics.

Сведения об авторе: Дремичева Елена Сергеевна – доцент кафедры технология воды и топлива Казанского государственного энергетического университета, канд. техн. наук (lenysha@mail.ru).