

Э.Б. ХОБОТОВА, докт. хим. наук, проф., ХНАДУ, Харьков, Украина,
И.В. ГРАЙВОРОНСКАЯ, ассистент, ХНАДУ, Харьков, Украина,
В.В. ДАЦЕНКО, канд. хим. наук, доц., ХНАДУ, Харьков, Украина,
О.И. ЮРЧЕНКО, докт. хим. наук, проф., ХНУ им. Каразина,
Харьков, Украина

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ НА ШЛАКОВОМ СОРБЕНТЕ

Показано, що адсорбція метиленового синього (МС) на шлаковому сорбенті є мономолекулярною. Порядок процесу адсорбції змінюється з часом і в залежності від співвідношення «МС : шлак». Оптимальною умовою сорбції є співвідношення «МС : шлак» 1 мг/г.

Показано, что адсорбция метиленового синего (МС) на шлаковом сорбенте является мономолекулярной. Порядок процесса адсорбции изменяется со временем и в зависимости от соотношения "МС : шлак". Оптимальным условием сорбции является соотношение "МС : шлак" 1 мг/г.

The adsorption of methylene blue (MB) on slag sorbent is monomolecular. The order of adsorption process changes in time and in dependence from "MB : slag" ratio. The optimal sorption condition is "MB : slag" ratio 1 mg/g.

Сорбция как метод очистки сточных вод от загрязнителей органической и неорганической природы широко используется на практике. В последнее время в качестве сорбентов широко применяются шлаки различных производств. Такая практика значительно повышает экономичность метода и одновременно решает две экологические проблемы: по очистке сточных вод и утилизации шлаков. В каждом случае необходимы предварительные исследования химического состава шлаков, их сорбционных характеристик и кинетических параметров.

В работе [1] приведены примеры использования металлургических шлаков, гальванических шламов, сталеплавильной пыли, керамической крошки, отходов водоподготовки тепловых электростанций, древесных, слюдоподобных и ряда других отходов для адсорбции из сточных вод органических веществ и тяжелых металлов.

Шлак электрометаллургического производства показал достаточно высокую эффективность очистки сточных вод от СПАВ – 70,6 % [2].

Авторами [3 – 5] определены количественные кинетические и сорбционные характеристики различных шлаковых сорбентов и изучен механизм сорбции.

В работах [6 – 8] нами исследован химический и минералогический состав шлаков производства ферросплавов и показано, что они могут использоваться в качестве сорбентов для органических красителей. Наивысшая сорбционная емкость шлакового сорбента из диопсида по отношению к красителю МС наблюдается при его предварительной активации в растворе 1 Н H_2SO_4 при 20 °С [8]. Поэтому данный вид активации был выбран основным.

Целью работы являлось изучение кинетических характеристик процесса сорбции красителя метиленового синего (МС) шлаковым сорбентом на основе диопсида и количественное описание процесса сорбции.

Проведены исследования по сорбции МС порошкообразным диопсидом во времени до достижения состояния равновесия. Сорбционные свойства тонкоизмельченного шлака изучались спектрофотометрическим методом с помощью SPEKOL 11.

На основе экспериментальных результатов построена изотерма адсорбции (рис. 1).

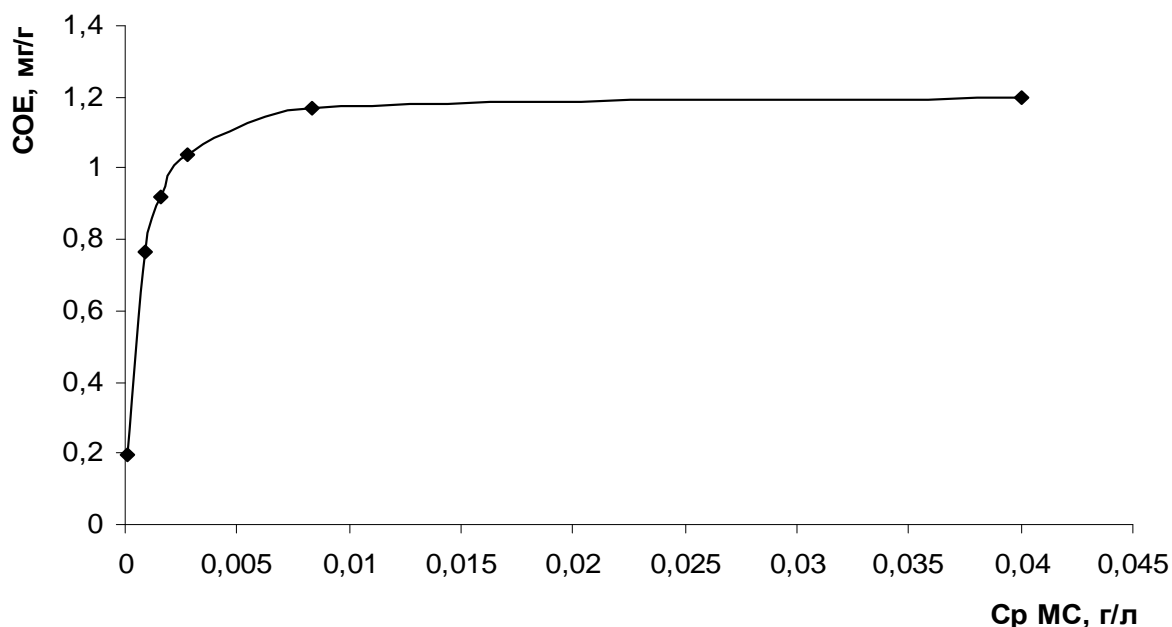


Рис. 1. Изотерма сорбции МС шлаковым сорбентом на основе диопсида при 18,6 °С

Внешний вид выпуклой изотермы является результатом проявления одного механизма сорбции, без его смены и образования мономолекулярного

слоя сорбата МС на поверхности диопсида. Сорбция имеет те преимущества, что при выпуклой изотерме возможно достичь высоких статических обменных емкостей при низких равновесных концентрациях; сорбция может протекать при образовании стационарного фронта сорбции. Отсутствие ступенчатого характера изотермы свидетельствует о наличии сорбционных центров с одинаковой активностью.

Для определения порядка реакции наиболее целесообразно использование графического метода.

Экспериментальные данные представляют в таких координатах, чтобы для кинетических реакций различных порядков получались прямые линии. Для реакции первого порядка должна наблюдаться линейность графической зависимости $\ln C_0/C - \tau$; для реакции второго порядка линейна зависимость $1/C - \tau$. Построение зависимостей в данных координатах показало, что их нельзя представить в виде прямой во всем исследованном временном интервале (рис. 2).

Следовательно, порядок процесса сорбции по МС диопсидовым шлаком меняется во времени и в зависимости от соотношения «МС (сорбат) : шлаковый сорбент».

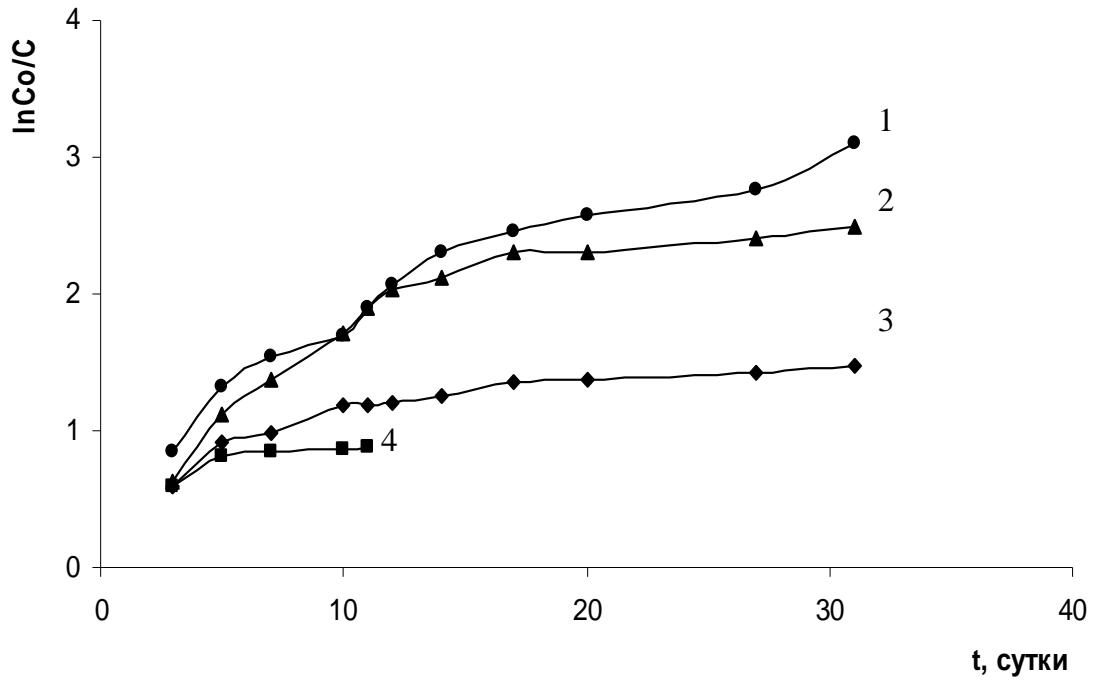
Изменение порядка процесса по МС во времени подтверждается линейностью графических зависимостей в координатах $\ln C_0/C - \tau$ и $1/C - \tau$ в различные интервалы времени. В начальный период времени линейны зависимости $1/C - \tau$, что подтверждает второй порядок сорбции МС (рис. 3 а).

Причем при соотношении «МС : шлак» = 0,8 (100 мл 0,02 г/л раствора МС и 2,5 г шлака) процесс сорбции имеет второй порядок по МС во всем временном интервале (рис. 3а, прямая 1).

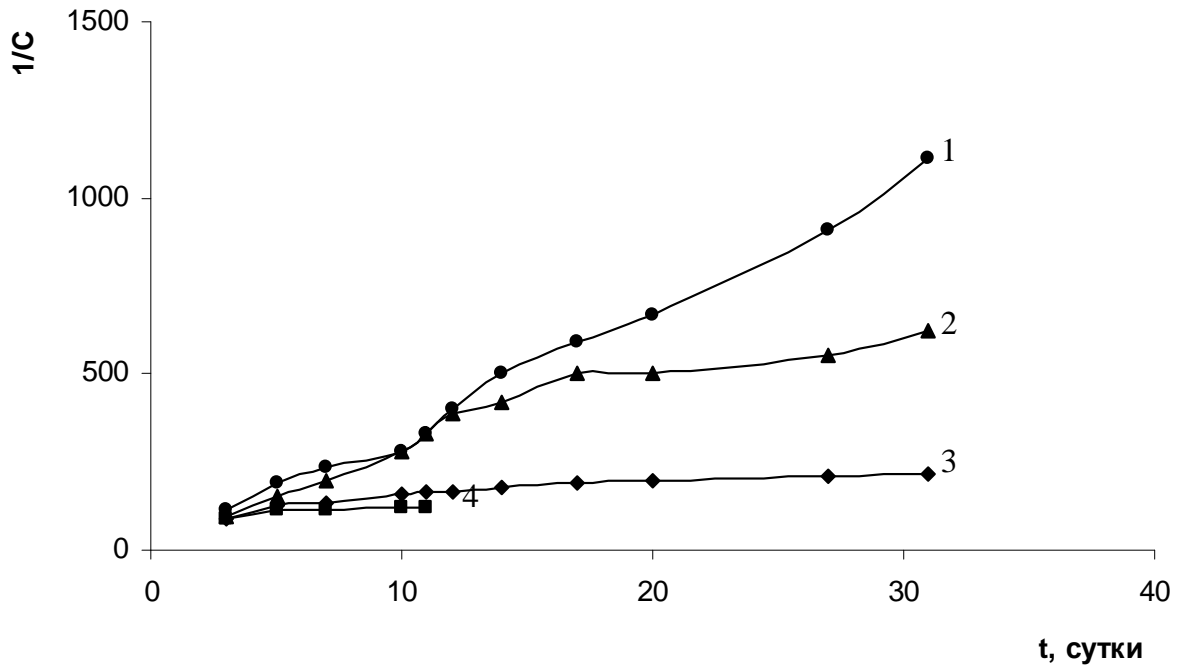
Для других соотношений зависимости $1/C - \tau$ линейны до наступления насыщения сорбента. На рис. 3а (прямая 2) представлена зависимость $1/C - \tau$ для соотношения «МС : шлак» = 1,0 (2 г шлака), которая линейна до момента времени 17 суток. Причем, чем больше отношение «МС : шлак», тем раньше во времени происходит смена порядка реакции со 2-го на 1-ый. Тангенс угла наклона графических зависимостей $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t$ позволяет определить константу скорости процесса сорбции $k_2 \approx 31 \text{ л/г} \cdot \text{сут}$.

При насыщении шлакового сорбента линейны зависимости $\lg C = \lg C_0 - k_1 t$ (рис. 3б).

Среднее значение константы скорости сорбции $k_1 = 0,0123 \text{ сут}^{-1}$.



а



б

Рис. 2. Графические зависимости изменения концентрации сорбата МС от времени для определения:
 а – первого порядка реакции; б – второго порядка реакции при соотношениях «МС:шлак»:
 1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33; 4 – 2,0

Полученные значения констант скорости сорбции позволяют определить периоды полунасыщения, которые, соответственно равны для процессов 1-го порядка $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1} = \frac{0,693}{0,0123} = 56,3$ сут.;

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 k_2} = \frac{1}{0,02 \cdot 31} = 1,61 \text{ сут.}$$

Проведенные кинетические исследования позволяют описать процесс сорбции МС на шлаковом сорбенте с помощью уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра.

Количество сорбата, приходящегося на единицу масса сорбента, a рассчитывают согласно уравнению Фрейндлиха:

$$a = K C_p^{1/n},$$

где C_p – равновесная концентрация сорбата; K и $1/n$ – константы.

Линейная изотерма Фрейндлиха $\lg a = 1/n \lg C_p + \lg K$ позволяет графически определить константы уравнения.

Согласно экспериментальным данным (рис. 4) адсорбционный показатель $1/n$ равен 0,58. Он характеризует степень приближения изотермы к прямой.

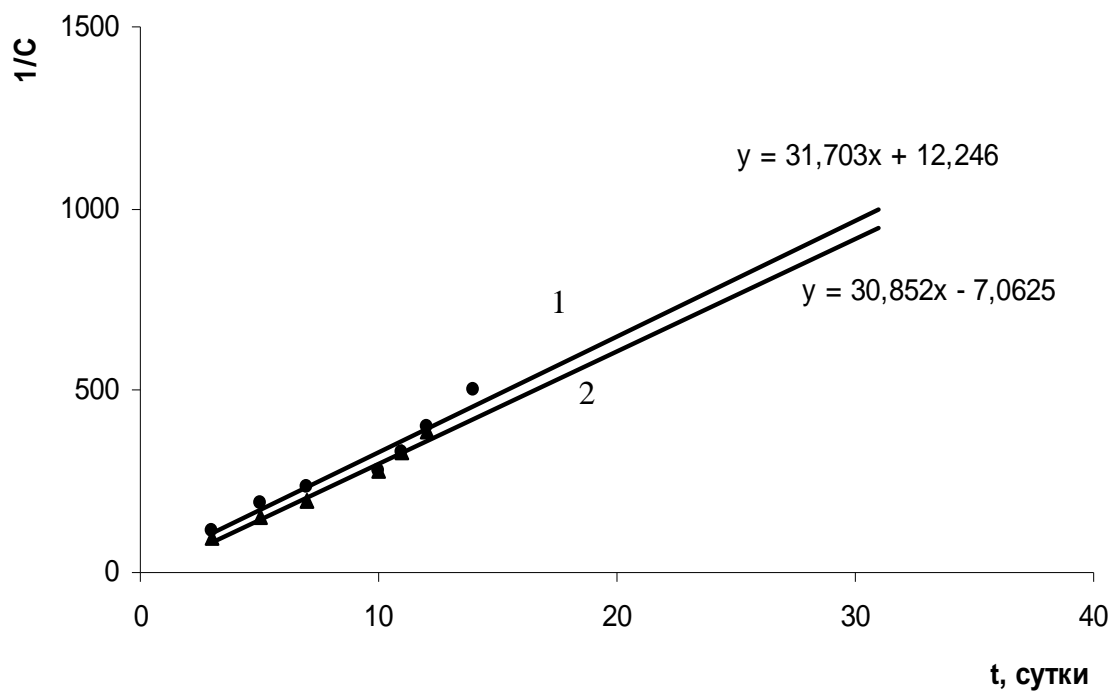
Величина $\lg K$ равна 0,57. Константа $K = 3,72$ моль/л представляет собой величину адсорбции при равновесной концентрации сорбата, равной 1 моль/л.

Таким образом, в интервале средних концентраций МС его сорбция шлаковым диоксидовым сорбентом описывается уравнением Фрейндлиха в следующем виде $a = 3,72 C_p^{0,57}$. Адсорбцию по всей концентрационной области МС можно описать с помощью уравнения Ленгмюра

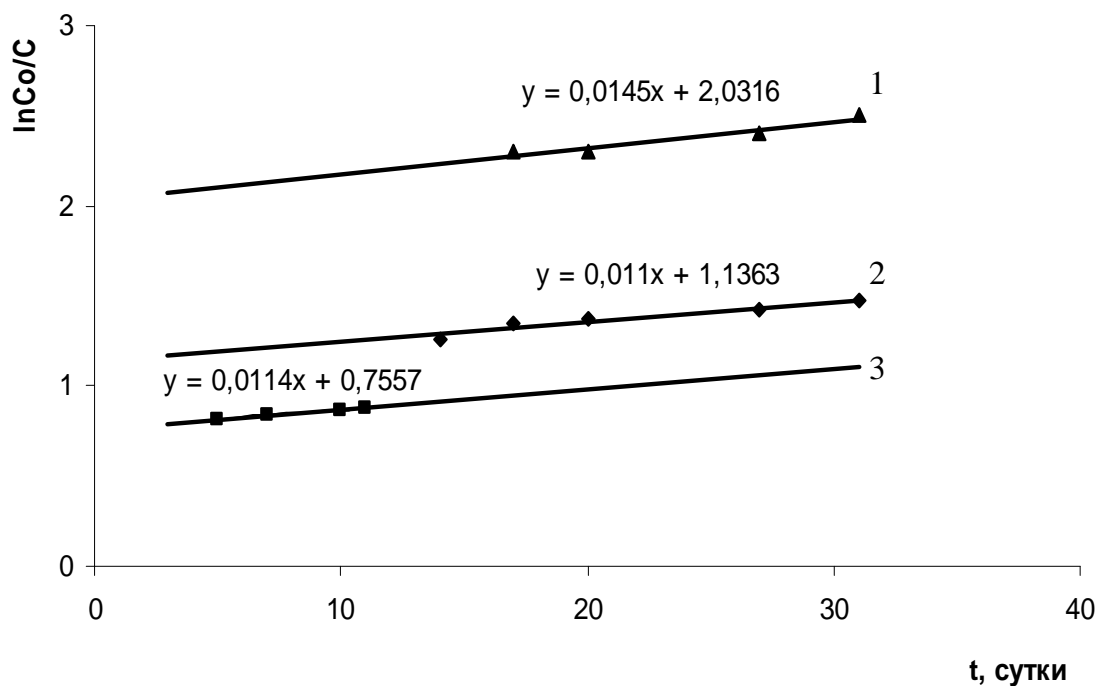
$$A = A_{\text{пред.}} \frac{KC}{KC + 1}$$

или в линейном виде (рис. 5)

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\text{пред.}}} + \frac{1}{A_{\text{пред.}} KC}$$



а



б

Рис. 3. Графические зависимости изменения концентрации сорбата МС от времени для определения:

а – второго порядка реакции в начальный интервал сорбции; б – первого порядка реакции в период насыщения сорбента при соотношениях «МС : шлак»:

1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33

График в координатах $\frac{1}{A} - \frac{1}{C}$ представляет собой прямую.

Отрезок оси ординат a равен величине, обратной $A_{\text{пред}}$ или $A_{\text{пред}} = \frac{1}{a} = \frac{1}{261,83} = 3,82 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г.

Вторая константа K уравнения Ленгмюра численно равна величине, обратной той равновесной концентрации, при которой молекулами адсорбата занята половина адсорбционных центров поверхности адсорбента.

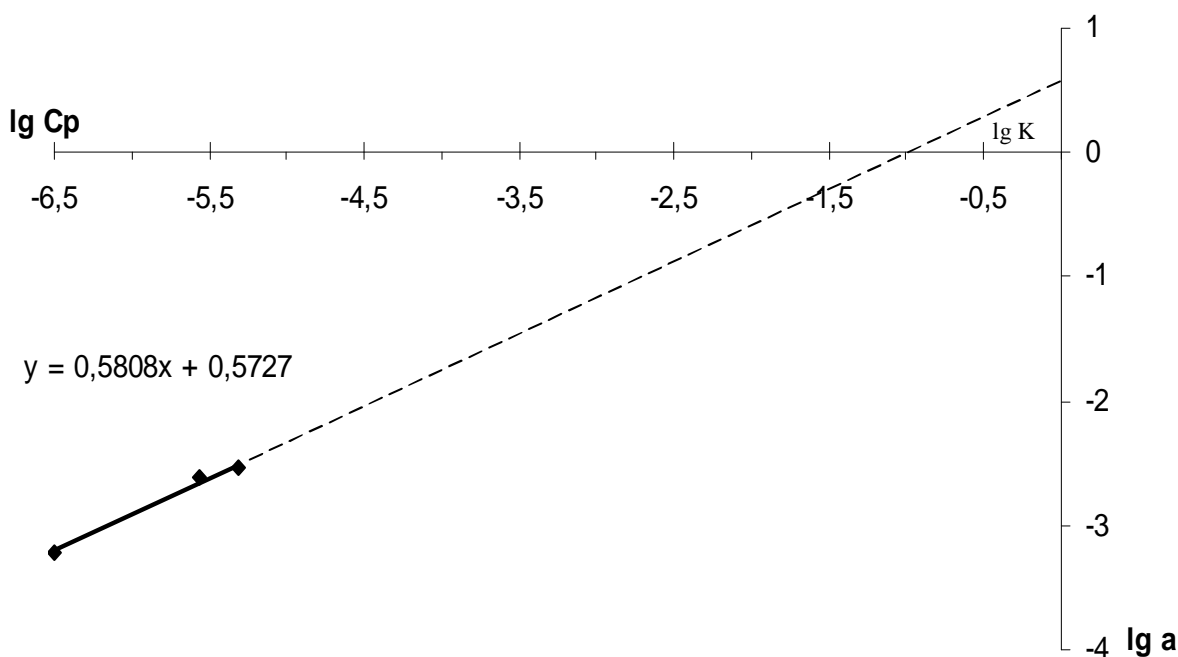


Рис. 4. Изотерма адсорбции в логарифмических координатах:
 $[C_p]$ = моль/л; $[a]$ = моль/г

Графически определенное значение $K = 6,54 \cdot 10^5$ л/моль. Тогда, уравнение Ленгмюра для адсорбции МС на шлаковом сорбенте можно записать в виде:

$$A = 3,82 \cdot 10^{-3} \frac{6,54 \cdot 10^5 C}{6,54 \cdot 10^5 C + 1}, \text{ ммоль/г.}$$

Согласно величине константы K можно рассчитать изобарно-изотермический потенциал процесса сорбции МС диопсидом:

$$\lg K = -\frac{\Delta G}{2,3R298},$$

отсюда $\Delta G = -2,3R298 \lg K = -3,31 \cdot 10^4$ Дж/моль.

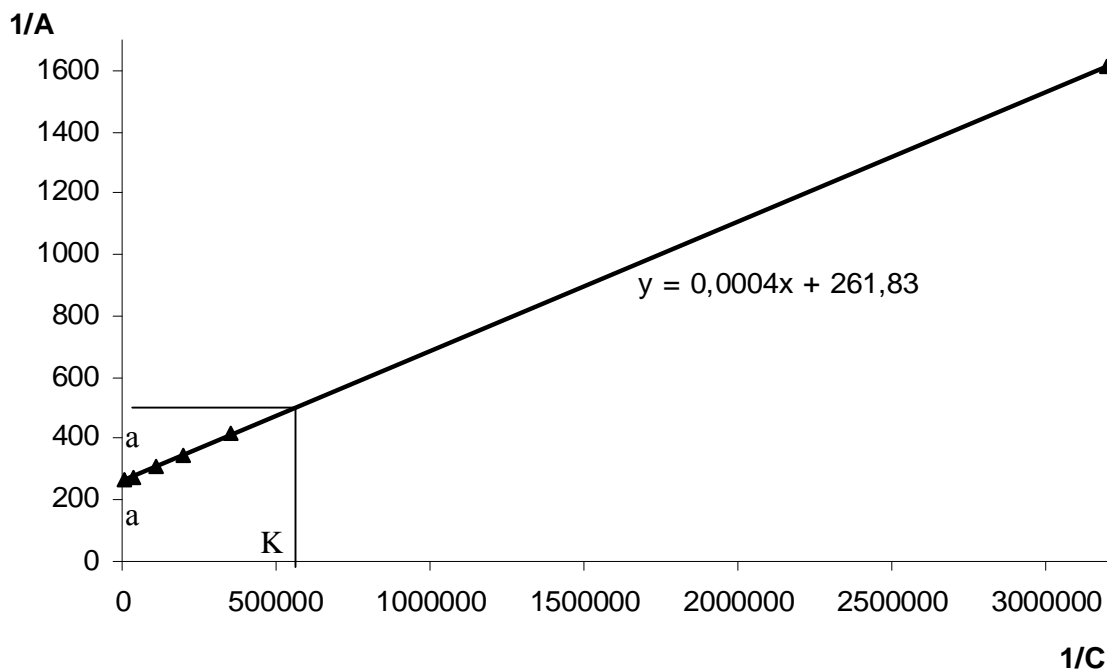


Рис. 5. Графическое определение констант уравнения адсорбции Ленгмюра:
 $[A] = \text{ммоль/г}$; $[C] = \text{моль/л}$

Величина СОЕ и эффективность сорбции МС зависит как от соотношения «МС : шлак», так и от времени сорбции (рис. 6, 7). С увеличением массы шлака эффективность сорбции увеличивается, однако, характер увеличения неодинаковый для разных интервалов сорбции (рис. 6). Для начального периода необходимо 5000-превышение массы шлака над количеством МС для достижения достаточной эффективности сорбции. За 5 суток аналогичная эффективность достигается при 1250-кратном превышении массы шлака. Кривые изменения эффективности сорбции от соотношения «МС : шлак», начиная с интервалов сорбции 10 суток, характеризуются нарастанием эффективности, начиная с 1000-кратного избытка сорбента.

При соотношении «МС : шлак» = 2 мг/г (рис. 7, кривые 4, 4') спустя 11 суток начинается десорбция, поэтому данное соотношение нельзя рекомендовать для длительной сорбции.

В этом случае зарегистрирована наиболее высокая СОЕ (1,17 мг/г на 11

сутки) при самой низкой эффективности очистки 58,5 %. Наиболее целесообразно использование соотношения «МС : шлак» = 1 мг/г (рис. 7, кривые 2, 2'), при котором в течение первых 12 суток СОЕ и эффективность очистки нарастают с наибольшей скоростью.

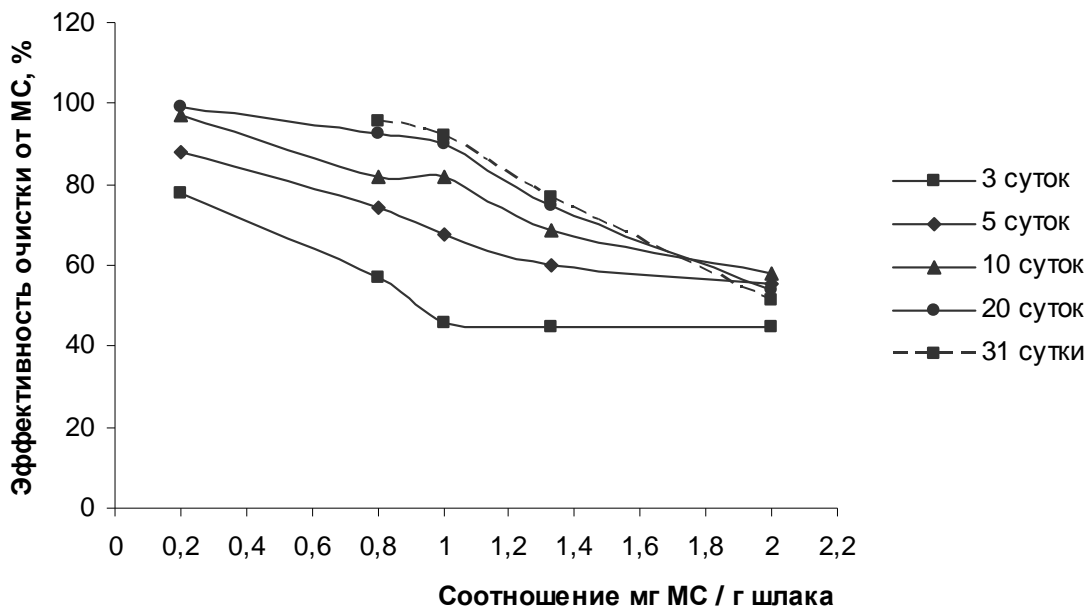


Рис. 6. Зависимость эффективности сорбции МС шлаковым сорбентом от соотношения «МС : шлак» в различные интервалы сорбции

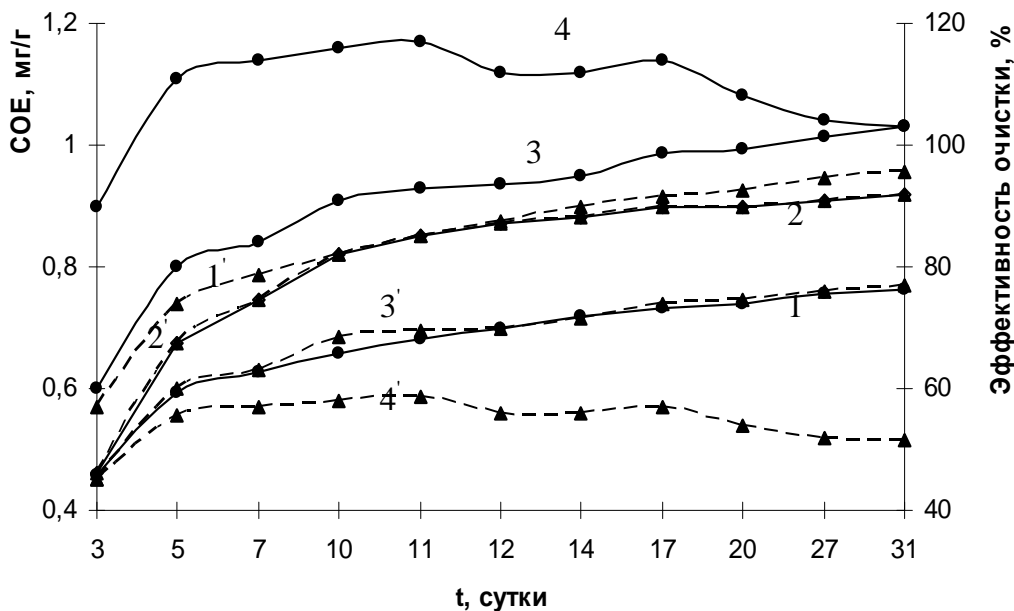


Рис. 7. Временные зависимости СОЕ (1-4) и эффективности очистки вод от МС (1'-4') при соотношениях «МС : шлак», мг/г:
1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,33; 4 – 2,0

Достаточно высокая СОВ (0,92 мг/г) регистрируется при высокой эффективности очистки 92 %. В течение 30 суток не отмечено явления десорбции.

Исходя из экспериментальных данных, можно сделать следующие выводы:

- сорбция красителя метиленового синего на шлаковом сорбенте на основе диоксида имеет физическую природу, является мономолекулярной и протекает с участием сорбционных центров с одинаковой активностью;
- порядок процесса сорбции МС диоксидным шлаком меняется во времени и в зависимости от соотношения «МС (сорбат) : шлаковый сорбент»;
- возможно количественное описание сорбции МС шлаковым сорбентом с помощью уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра;
- высокие значения статической обменной емкости и эффективности сорбции МС и наибольшая скорость их увеличения во времени отмечена при соотношении «МС : шлак» = 1 мг/г.

Список литературы: 1. Касиков А.Г. Очистка промышленных сточных вод с использованием отходов производства / А.Г. Касиков // Экология промышленного производства. – 2006. – № 4. – С. 28 – 36. 2. Свергузова С.В. Использование шлаков после очистки сточных вод / С.В. Свергузова, Т.А. Василенко // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов: XIII междунар. научно-практ. конф., 2005 г.: сб. научн. статей. – Х.: Райдер, 2005. – С. 54. 3. Лупандина Н.С. Загрязнение водных объектов соединениями тяжелых металлов и возможные пути очистки стоков / Н.С. Лупандина, С.В. Лупандина // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: XVII междунар. научно-практ. конф., 2009 г.: сб. научн. статей. – Х.: Райдер, 2009. – Т. 2. – С. 204 – 206. 4. Введенская Ю.С. Использование керамзитовой пыли для очистки сточных вод / Ю.С. Введенская, О.Н. Цыбуляк, Л.М. Смоленская // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: XVII междунар. научно-практ. конф., 2009 г.: сб. научн. статей. – Х.: Райдер, 2009. – Т. 2. – С. 331 – 332. 5. Бутенко Э.О. Сорбционное удаление фенолов из сточных вод слоистыми двойными силикатами / Э.О. Бутенко, R. Guegan, А.Е. Капустин // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: XVII междунар. научно-практ. конф., 2009 г.: сб. научн. статей. – Х.: Райдер, 2009. – Т. 2. – С. 341 – 345. 6. Хоботова Э.Б. Исследование сорбционных свойств шлаков ферро-никелевого производства / [Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская, В.В. Даценко, В.Н. Баумер] // Экология и промышленность. – 2009. – № 4. – С. 68 – 72. 7. Грайворонская И. Изучение возможности применения ферросплавных шлаков в качестве сорбентов / И. Грайворонская // Планета – наш дом: Международная молодежная научная конференция, 2010 г.: сборник статей. – С. 35 – 38. 8. Хоботова Э.Б. Изучение условий активации шлакового сорбента / [Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская, В.В. Даценко, В.Н. Баумер] // Вісник Донецького національного університету. – 2009. – Вип. 2. – С. 400 – 406.

Поступила в редколлегию 30.06.10