

УДК 544.726+546.65

Ванин И.А., Касимов А.Т., Обручникова Я.А.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКИМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ИОНООБМЕННИКАМИ

Ванин Иван Александрович, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, e-mail: tid@rctu.ru;

Касимов Артур Тагирович, студент 5 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Обручникова Яна Андреевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Методом ограниченного объема раствора изучена кинетика сорбции тяжелых металлов (никеля, железа и меди) синтетическими неорганическими ионообменниками из водных растворов. Кинетические кривые сорбции никеля, железа и меди с наиболее высокой степенью корреляции описываются уравнением псевдо-второго порядка с константами скорости 0,0237, 0,0234 и 0,0279 г·мг⁻¹·мин⁻¹, соответственно.

Ключевые слова: кинетика, тяжелый металл, сорбция, синтетический неорганический ионообменник, уравнение псевдо-второго порядка.

SORPTION KINETICS OF HEAVY METALS BY SYNTHETIC INORGANIC ION EXCHANGERS

Vanin I.A., Kasimov A.T., Obruchnikova Y.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Kinetics of sorption of heavy metals by the synthetic inorganic ion exchangers from aqueous solutions was studied by the method of limited volume of solution. Kinetic curves of sorption of nickel, iron and copper with the highest degree of correlation are described by the equation of pseudo-second order with rate constants 0.0237, 0.0234 and 0.0279 g·mg⁻¹·min⁻¹, respectively.

Key words: kinetics, heavy metal, sorption, synthetic inorganic ion exchanger, equation of pseudo-second order.

Среди загрязняющих веществ тяжёлые металлы и их соединения отличаются распространённостью и высокой токсичностью. Тяжелые металлы широко применяются в различных отраслях промышленности, поэтому, для сохранения окружающей среды возникает необходимость очистки стоков, которую из-за низкой концентрации металлов целесообразно проводить сорбционным методом.

Для извлечения тяжелых металлов используются сорбционные материалы различного типа, среди которых высокой селективностью и механической прочностью отличаются неорганические ионообменники [1], в том числе на основе феррицианидов, полученных в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева [2].

Цель работы – получение кинетических характеристик сорбции ионов железа, никеля и меди этими неорганическими ионообменниками.

Сорбцию ионов железа и меди неорганическими ионообменниками на основе феррицианидов, внедрённых в матрицу ионообменной смолы – сильноосновного анионита АВ-17, изучали в статических условиях при комнатной температуре из водных растворов в диапазоне pH 1÷7.

Содержание комплексообразователя в сорбенте на основе феррицианида (ФЦС-1) составляло 36 %.

Перед сорбцией феррицианидный сорбент переводили в Н-форму контактированием в растворе хлороводородной кислоты с концентрацией 0,3 моль/л в течение трех суток.

Для определения концентрации тяжелых металлов в растворах использовали фотоколориметрический метод анализа. Оптическую плотность растворов оценивали, используя фотоколориметр марки КФК-3-01.

Методом ограниченного объема раствора [3] были изучены кинетические характеристики сорбции тяжелых металлов выбранным неорганическим ионообменником. Сорбцию металлов из растворов проводили при комнатной температуре. После контакта фаз при интенсивном перемешивании на встряхивателе ЛАБ-ПУ-1 и их разделения определяли концентрацию элемента в растворе (C , ммоль/дм³) и по балансовому соотношению рассчитывали сорбционную емкость (CE , ммоль/г).

Интегральные кинетические кривые сорбции меди, железа и никеля представлены на рисунке 1.

Зависимость сорбционной емкости металлов от времени имеет характерную выпуклую форму. Равновесие сорбции устанавливается за 35–50 минут.

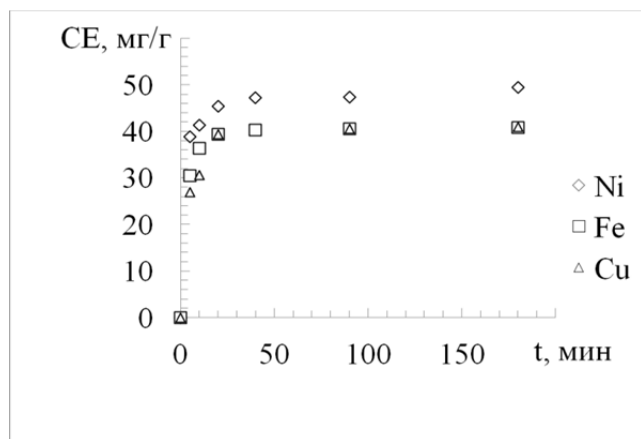


Рисунок 1. Интегральные кинетические кривые сорбции тяжелых металлов синтетическим неорганическим ионообменником ФЦС-1

Экспериментальные данные по кинетике сорбции были линеаризованы по уравнениям моделей: псевдо-первого, псевдо-второго порядка, внутренней диффузии. Математическую обработку экспериментальных кинетических данных осуществляли путем их линеаризации по следующим уравнениям [4]:

1. Модель псевдо-первого порядка

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - (k_1 / (2,303 \cdot t))$$

2. Модель псевдо-второго порядка

$$t/Q_t = 1/(k_2 \cdot Q_e^2) + 1/Q_e \cdot t$$

3. Модель внутренней диффузии

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{0,5} + C$$

где Q_e – равновесная сорбционная емкость, мг/г; Q_t – сорбционная емкость в момент времени t , мг/г;

k_1 (k_2) – константа скорости псевдо-первого (псевдо-второго) порядка, мин^{-1} ($\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$);

k_{id} – константа скорости внутренней диффузии, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$;

C – начальная скорость сорбционного процесса, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Линеаризованные кинетические кривые представлены на рисунках 2–4.

Значения констант скоростей сорбции никеля, железа и меди, рассчитанные для приведенных ранее кинетических моделей, представлены в таблице.

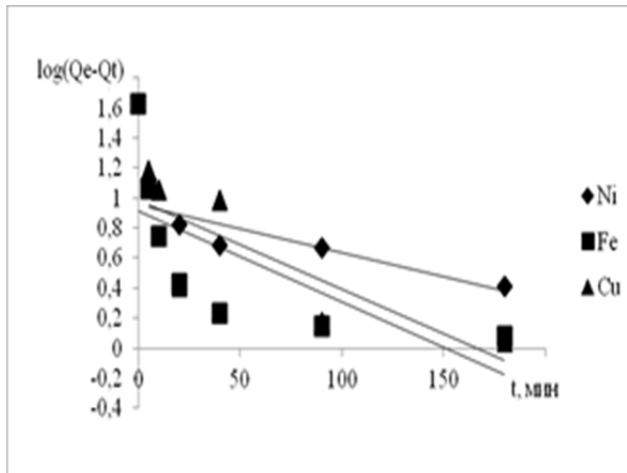


Рисунок 2. Зависимость $\lg(Q_e - Q_t)$ от времени t для сорбции тяжелых металлов синтетическим неорганическим ионообменником ФЦС-1

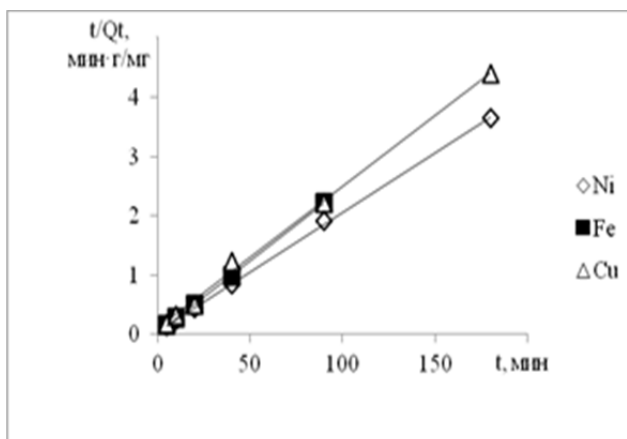


Рисунок 3. Зависимость t/Q_t от времени t для сорбции тяжелых металлов синтетическим неорганическим ионообменником ФЦС-1

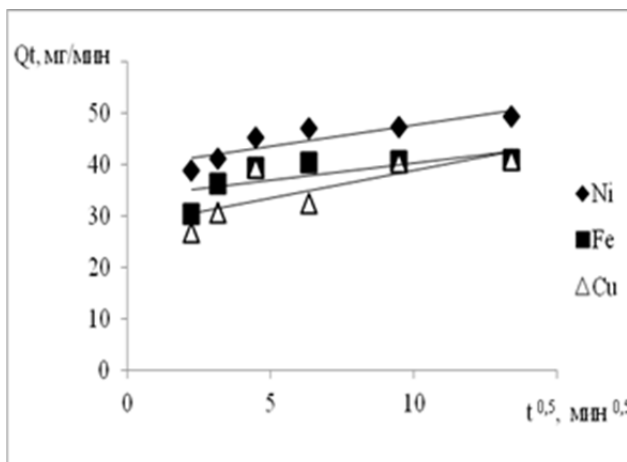


Рисунок 4. Зависимость Q_t от времени $t^{0,5}$ для сорбции тяжелых металлов синтетическим неорганическим ионообменником ФЦС-1

Таблица. Значения констант скоростей сорбции рения импрегнатом К-ТАА из сернокислых растворов

Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель внутренней диффузии	
$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_p, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0,5}$	R^2
Ni					
0,0030	0,329	0,0237	0,997	0,0160	0,001
Fe					
0,0138	0,487	0,0234	0,999	0,6850	0,518
Cu					
0,0136	0,651	0,0279	0,999	1,0860	0,604

Как видно из таблицы, с наиболее высокой степенью корреляции линеаризованные кинетические кривые описываются уравнением псевдо-второго порядка, которая учитывает химическое взаимодействие в процессе сорбции.

Таким образом, в работе изучена кинетика сорбции никеля, железа(III) и меди (II) гранулированным синтетическим ионообменником на основе феррицианида. Кинетические данные описываются уравнением псевдо-второго порядка.

Авторы выражают благодарность научному руководителю д.т.н., профессору кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Трошкиной Ирине Дмитриевне.

Работа проведена при финансировании Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении

субсидии № 14.580.21.0004 от 19.08.2015 г. (идентификационный номер проекта RFMEFI58015X0004).

Литература

1. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. М.: Изд-во Мир, 1966. –189 с.
2. Ванин И.А., Чернышов С.В., Обручникова Я.А., Трошкина И.Д. Извлечение ионов тяжелых металлов и радионуклидов синтетическими неорганическими ионообменниками // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXX, № 6 (175). –М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. –118 с. –С. 44-45.
3. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979. – 336 с.
4. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems // J. of Hazardous Materials. – 2006. – Vol. 136. – P. 681-689.