

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМИ ШЛАКАМИ

Определен минералогический состав металлургических шлаков. Показано, что скорость сорбции шлаками изменяется во времени в зависимости от отношения «сорбат : сорбент» и вида химической активации сорбента. Адсорбция протекает без смены механизма процесса с образованием мономолекулярного слоя сорбата. Определены кинетические характеристики процесса сорбции, выведены уравнения адсорбции.

Ключевые слова: шлак, сорбция, порядок реакции, изотерма адсорбции.

Знание кинетических особенностей процесса сорбции может быть направлено на оптимизацию и повышение эффективности процесса поглощения органических соединений из жидкой фазы при очистке сточных. Цель работы — определение количественных характеристик процесса сорбции метиленового синего (МС) и конго красного (КК) порошкообразными шлаками:

- Побужского ферроникелевого комбината (ПФНК) — производства сплава FeNi;
- Никопольского завода ферросплавов (НЗФ) — производства сплава FeSi;
- ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» (КР) — гранулированным доменным шлаком (фракция >10 мм).

Сорбция протекала во времени до достижения состояния равновесия в статических условиях. Концентрации МС и КК определялись спектрофотометрически.

Минералогический состав шлаков. Рентгенофазовым анализом [1, 2] определено, что шлаки ПФНК и НЗФ состоят из минералов: Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)₂O₆ (Diopside aluminian), CaMg(SiO₃)₂ (Diopside), CaMgSi₂O₆ (диопсид, обогащенный кальцием) [3]. В шлаке НЗФ в незначительном количестве присутствует титанит [4] Ca(Ti_{0,818}Al_{0,182})(O_{0,818}F_{0,182})(SiO₄). Гранулированный доменный шлак КР состоит из минералов [5], %: геленита Ca₂Al(Al,Si)₂O₇—55,9; ранкинита Ca₃Si₂O₇—28,9;

окерманита $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ – 9,5. Аллюмосиликатный минералогический состав шлаков является благоприятным для использования шлаков в качестве сорбентов.

Порядок процесса сорбции. Для определения порядка реакции использован графический метод. Экспериментальные данные представляли в таких координатах, чтобы для кинетических реакций различных порядков получались прямые линии. Для реакции первого порядка наблюдается линейность графической зависимости $\ln C_0/C - \tau$; для реакции второго порядка – линейна зависимость $1/C - \tau$, где C_0 – начальная концентрация МС, г/дм³; C – концентрация МС после протекания процесса сорбции, г/дм³. Построение зависимостей в данных координатах показало, что процесс сорбции по МС гранулированным доменным шлаком ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» подчиняется законам кинетики первого порядка (рис. 1).

Порядок процесса сорбции по МС шлаками ПФНК и НЗФ 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. Тангенс угла наклона графических зависимостей

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 \tau$$
 позволяет определить константы скорости процесса сорбции второго порядка k_2 .

Зависимости $1/C - \tau$ линейны до наступления насыщения сорбента. В последующий интервал времени линейны зависимости $\lg C = \lg C_0 - k_1 \tau$. Величины констант скорости сорбции первого и второго порядка, представленные в табл. 1, зависят от соотношения «сорбат : сорбент», что объясняется изменением площади поверхности раздела фаз при варьировании массы шлака. Для гетерогенного процесса, каким является сорбция, правомерна запись закона действующих масс с учетом площади поверхности твердого сорбента

$$v = k \cdot C_{\text{МС}} = k_{\text{эмп.}} \cdot S \cdot C_{\text{МС}},$$

где $k_{\text{эмп.}}$ – эмпирическая константа скорости процесса, не зависящая от площади поверхности раздела фаз S . Площадь поверхности частиц S

пропорциональна массе сорбента, поэтому величины $k_{\text{эмп.}}$ приводили к единице массы шлакового сорбента (табл. 1).

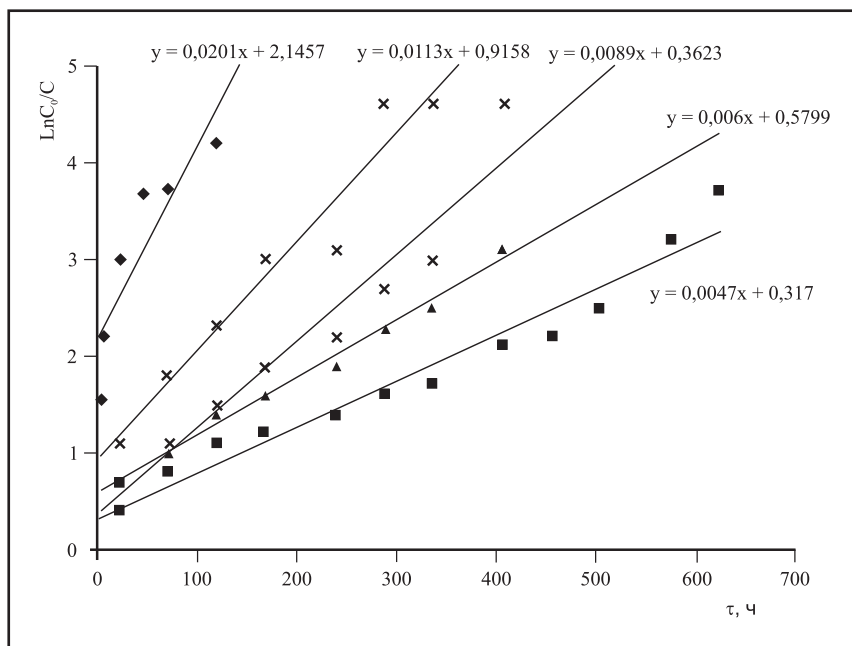


Рис. 1. Графические зависимости изменения концентрации сорбата МС от времени для определения первого порядка процесса сорбции шлаком ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» при соотношениях «МС : шлак», мз/2: 1 – 0,4; 2 – 0,8; 3 – 1,0; 4 – 1,33; 5 – 2,0.

$$m_{\text{шлака}} = \rho \cdot V_{\text{частиц}} = \rho \cdot V_{\text{шара}} \cdot N = \frac{\rho \cdot R \cdot N \cdot S_{\text{шара}}}{3} = \frac{\rho \cdot R \cdot S_{\text{общ.}}}{3}$$

где N – количество частиц микроуровней, образующих спеченность частиц шлака; $S_{\text{общ.}}$ – общая площадь поверхности шлаковых частиц, см².

Полученные значения $k_{\text{эмп.}}$ позволили определить периоды полунасыщения (табл. 1), которые равны соответственно для процессов 1-го порядка $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}$ и для процессов 2-го порядка $\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 k_2}$.

В начальный момент времени наибольшая скорость сорбции как физико-химического процесса второго порядка характерна для

1. Периоды полунасыщения сорбента и константы скорости первого k_1 и второго порядка k_2 процесса сорбции МС шлаками металлургических производств

| Соотношение «МС : шлак» | Шлак металлургического комбината | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|--|
| | ПФНК | | | | | НЗФ | | | | | КР | |
| | k_2 ДМ ³ /г·сут. | k_2 эмп., ДМ ³ /г ² ·сут. | k_1 сут. ⁻¹ | k_1 эмп., сут. ⁻¹ ·г ⁻¹ | k_2 ДМ ³ /г·ч | k_2 эмп., ДМ ³ /г ² ·ч | k_1 ч ⁻¹ | k_1 эмп., ч ⁻¹ ·г ⁻¹ | k_1 ч ⁻¹ | k_1 эмп., ч ⁻¹ ·г ⁻¹ | k_1 ч ⁻¹ | k_1 эмп., ч ⁻¹ ·г ⁻¹ |
| 0,4 | — | — | — | — | 7,6 | 1,52 | — | — | — | 0,02 | 0,004 | |
| 0,8 | 28,93 | 11,6 | 0,047 | 0,019 | — | — | — | — | — | 0,011 | 0,0045 | |
| 1,0 | 25,88 | 12,94 | 0,031 | 0,016 | 2,48 | 1,24 | 0,007 | 0,003 | 0,003 | 0,009 | 0,0045 | |
| 1,33 | 17,0 | 11,3 | 0,017 | 0,012 | 2,92 | 1,95 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,006 | 0,004 | |
| 2,0 | 10,5 | 10,5 | 0,01 | 0,01 | 1,45 | 1,45 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,005 | 0,005 | |
| $k_{\text{ср. эмп.}}$ | k_2 ср. эмп. = 11,59 ДМ ³ /г ² ·сут. | k_1 ср. эмп. = 0,014 сут. ⁻¹ ·г ⁻¹ | k_2 ср. эмп. = 36,94 ДМ ³ /г ² ·сут. | k_1 ср. эмп. = 0,072 сут. ⁻¹ ·г ⁻¹ | k_1 ср. эмп. = 0,014 сут. ⁻¹ ·г ⁻¹ | k_2 ср. эмп. = 36,94 ДМ ³ /г ² ·сут. | k_1 ср. эмп. = 0,072 сут. ⁻¹ ·г ⁻¹ | k_1 ср. эмп. = 0,106 сут. ⁻¹ ·г ⁻¹ | k_1 ср. эмп. = 0,106 сут. ⁻¹ ·г ⁻¹ | k_1 ср. эмп. = 0,106 сут. ⁻¹ ·г ⁻¹ | k_1 ср. эмп. = 0,106 сут. ⁻¹ ·г ⁻¹ | |
| Периоды полунасыщения $T_{1/2}$ (для процессов первого или второго порядка) | $T_{1/2(2)}$ эмп. = 4,31 сут. | $T_{1/2(1)}$ эмп. = 49,5 сут. | $T_{1/2(2)}$ эмп. = 1,35 сут. | $T_{1/2(1)}$ эмп. = 1,35 сут. | $T_{1/2(2)}$ эмп. = 1,35 сут. | $T_{1/2(1)}$ эмп. = 9,6 сут. | $T_{1/2(1)}$ эмп. = 9,6 сут. | $T_{1/2(1)}$ эмп. = 9,6 сут. | $T_{1/2(1)}$ эмп. = 9,6 сут. | $T_{1/2(1)}$ эмп. = 9,6 сут. | $T_{1/2(1)}$ эмп. = 9,6 сут. | |

металлургического шлака НЗФ. При смене порядка процесса сорбции на первый наибольшей скоростью сорбции отличается гранулированный доменный шлак КР.

Кинетические параметры шлакового сорбента меняются в зависимости от природы сорбата и метода химической активации сорбента, что показано на примере сорбции КК шлаком ПФНК (рис. 2). Для всего временного интервала сорбции наблюдается первый порядок процесса без изменения со второго порядка на первый, как это было зарегистрировано для сорбата МС. Кроме того, сорбция МС протекала с большей скоростью. Для сравнения: $k_{1\text{ эмп}}$ равны для сорбатов МС и КК 0,0132 и 0,007 сут⁻¹·г⁻¹ соответственно.

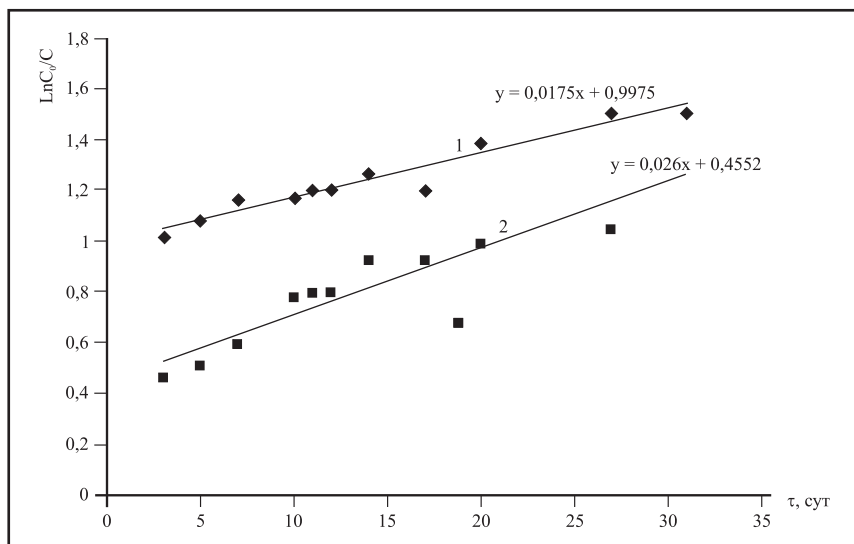


Рис. 2. Графические зависимости изменения концентрации сорбата КК от времени для определения первого порядка процесса сорбции шлаком ПФНК при соотношении «КК : шлак» = 0,2 мг/г и при предварительной активации шлака: 1 – кислотой 1Н Н₂SO₄; 2 – щелочью NaOH.

Вид активации шлака ПФНК также определяет скорость сорбции – она незначительно больше при щелочной активации сорбента, чем при кислотной: $k_1 = 0,026$ сут⁻¹ против $k_1 = 0,0175$ сут⁻¹ (рис. 2).

Вид изотерм адсорбции. На основе экспериментальных результатов построены изотермы адсорбции (рис. 3). Отсутствие ступенчатого

характера изотерм свидетельствует о наличии сорбционных центров с одинаковой активностью. Выпуклая форма изотермы адсорбции для шлака ПФНК свидетельствует о протекании сорбции по одному механизму без его смены и образовании мономолекулярного слоя сорбата МС на поверхности диоксида. Сорбция следующие преимущества: при выпуклой изотерме возможно достичь высоких величин адсорбции при низких равновесных концентрациях; сорбция может протекать при образовании стационарного фронта сорбции.

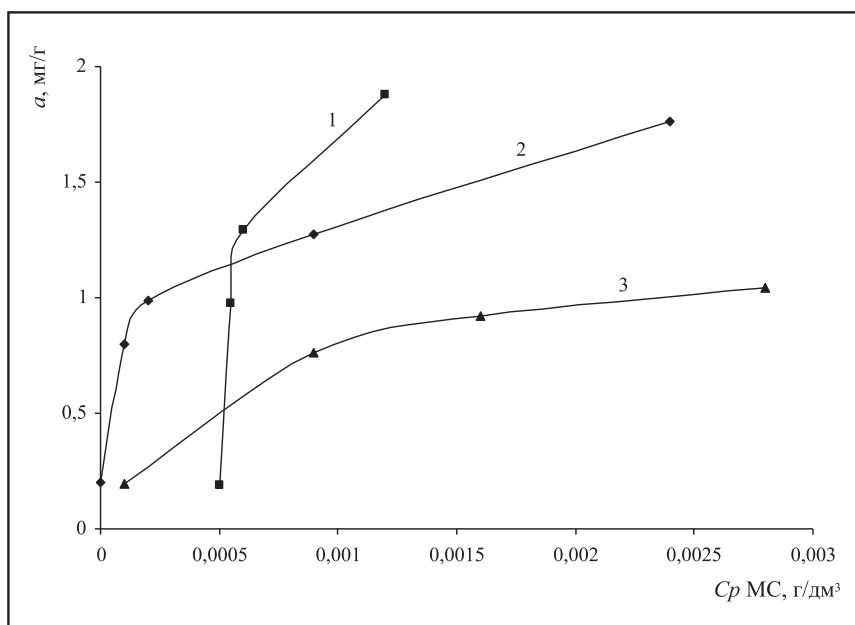


Рис. 3. Изотермы сорбции МС сорбентами на основе металлургических шлаков предприятий: 1 – НЗФ; 2 – ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»; 3 – ПФНК.

Изотермы адсорбции для шлаков НЗФ и КР не достигают предела сорбции. Подобная ситуация может наблюдаться либо в случае, когда предел мономолекулярной адсорбции достигим при более высоких C_p , либо в случае полимолекулярной адсорбции. Так как основным минералом шлаков ПФНК и НЗФ является диоксид, то можно предположить, что адсорбция МС шлаком НЗФ также является мономолекулярной.

Уравнения адсорбции. Согласно результатам кинетических исследований процесс сорбции МС на шлаковом сорбенте можно описать с помощью уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. Количество сорбата a , приходящееся на единицу массы сорбента, рассчитывали по уравнению Фрейндлиха

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

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

По линейным изотермам Фрейндлиха $\lg a = 1/n \lg C_p + \lg K$ (рис. 4) графически определены константы уравнения, представленные в табл. 2.

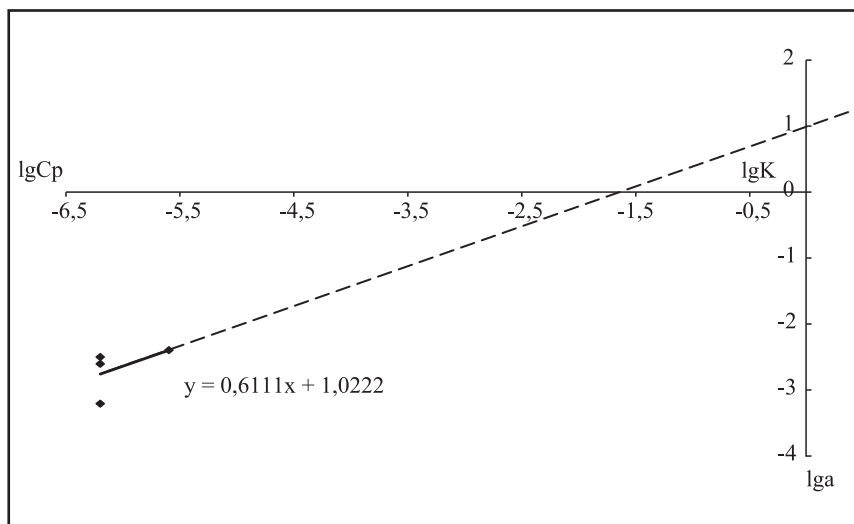


Рис. 4. Изотерма адсорбции МС шлаком «АрселорМиттал Кривой Рог» в логарифмических координатах: $[C_p]$ = моль/дм³; $[a]$ = ммоль/г.

Адсорбционный показатель $1/n$ характеризует степень приближения изотермы к прямой. Константа K представляет собой величину адсорбции при равновесной концентрации сорбата, равной 1 моль/дм³. Таким образом, в интервале низких концентраций МС сорбция его шлаковыми сорбентами описывается уравнениями Фрейндлиха в виде, представленном в табл. 2.

2. Константы уравнения Фрейндлиха для процесса сорбции МС шлаковыми сорбентами в области низких концентраций МС

| Показатели уравнения Фрейндлиха | Шлаковый сорбент производства | | |
|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| | ПФНК | НЗФ | ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» |
| K , моль/дм ³ | 3,72 | 31,6 | 10,5 |
| $1/n$ | 0,58 | 0,68 | 0,61 |
| Уравнение Фрейндлиха | $a = 3,72 \cdot C_p^{0,58}$ | $a = 31,6 \cdot C_p^{0,68}$ | $a = 10,5 \cdot C_p^{0,61}$ |

Адсорбцию по всей концентрационной области МС можно описать с помощью уравнения Ленгмюра

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

или в линейном виде

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

Графики в координатах $\frac{1}{A} - \frac{1}{C}$ представляют собой прямые (рис. 5).

Отрезок оси ординат a равен величине, обратной $A_{\text{пред.}}$ или $A_{\text{пред.}} = \frac{1}{a}$, ммоль/г. Константа равновесия адсорбции K (дм³/моль)

уравнения Ленгмюра тем больше, чем сильнее выражено сродство данного сорбата к сорбенту. Она численно равна величине, обратной равновесной концентрации, при которой молекулами адсорбата занята половина адсорбционных центров поверхности адсорбента. Константы уравнения Ленгмюра для процесса сорбции МС различными шлаковыми сорбентами представлены в табл. 3.

Согласно величинам константы K рассчитаны изобарно-изотермические потенциалы процесса сорбции МС шлаковыми сорбентами:

$$\lg K = - \frac{\Delta G}{2,3R298}, \text{ отсюда } \Delta G = -2,3R298 \lg K, \text{ Дж/моль.}$$

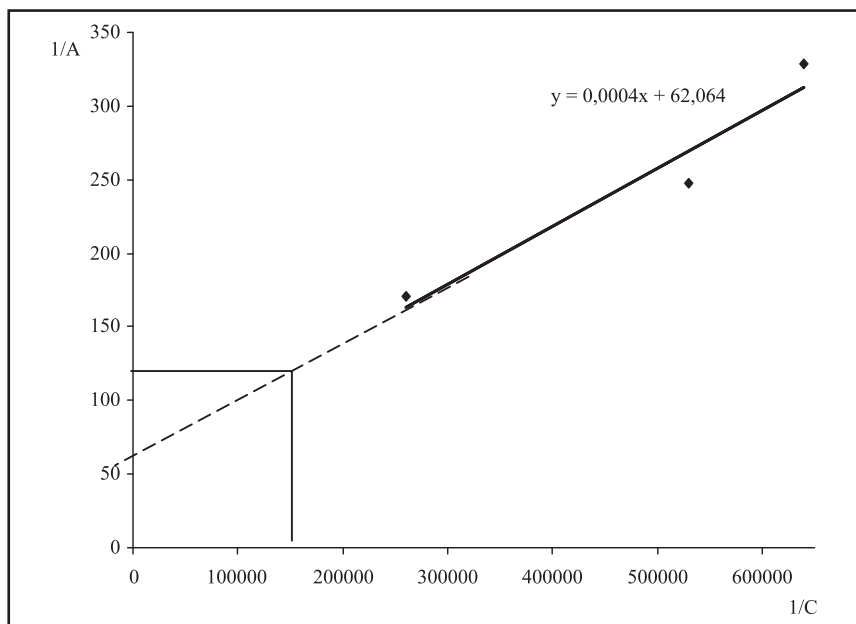


Рис. 5. Графическое определение констант уравнения адсорбции Ленгмюра при сорбции МС шлаком НЗФ: $[A]$ = ммоль/г; $[C]$ = моль/дм³.

Выводы

Минералогический состав металлургических шлаков на основе алюмосиликатов кальция и магния предрасполагает к сорбции органических молекул.

Наибольшая скорость сорбции зарегистрирована для шлаков НЗФ и КР.

Доказано изменение порядка процесса сорбции в зависимости от вида предварительной химической активации сорбента и соотношения «сорбат : сорбент». Адсорбция является мономолекулярной, механизм процесса не изменяется во времени.

Выведены уравнения адсорбции, описывающие процесс в области низких концентраций органических красителей и по всей концентрационной области.

Показано, что наибольшим сродством к молекулам МС обладают шлаки ПФНК и КР, а величина адсорбции по всей концентрационной области выше у шлаков НЗФ и КР.

3. Константы уравнения Ленгмюра для процесса сорбции МС шлаковыми сорбентами

| Показатели уравнения Ленгмюра | Шлаковый сорбент производства | | |
|-------------------------------|---|--|--|
| | ПФНК | НЗФ | ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» |
| $A_{пред},^1$ ммоль/г | $3,82 \cdot 10^{-3}$ | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | $1,0 \cdot 10^{-2}$ |
| K , дм ³ /моль | $6,54 \cdot 10^5$ | $1,5 \cdot 10^5$ | $2,2 \cdot 10^5$ |
| Уравнение Ленгмюра | $A = 3,82 \cdot 10^{-3} \frac{6,54 \cdot 10^5 C}{6,54 \cdot 10^5 C + 1}$, ммоль/г | $A = 1,6 \cdot 10^{-2} \frac{1,5 \cdot 10^5 C}{1,5 \cdot 10^5 C + 1}$, ммоль/г | $A = 1,0 \cdot 10^{-2} \frac{2,2 \cdot 10^5 C}{2,2 \cdot 10^5 C + 1}$, ммоль/г |
| ΔG , Дж/моль | $-3,3 \cdot 10^4$ | $-2,9 \cdot 10^4$ | $-3,0 \cdot 10^4$ |

Перспективою дальніших досліджень є визначення режиму та оптимальних умов сорбції органічних сполук інших класів металургічними шлаками.

1. *Бокий Г. Б.* Рентгеноструктурний аналіз / *Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц* // Т. 1. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – 620 с.
2. *Rodriguez-Carvajal J.* FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction / *J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel* // Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August) Summer 1998.
3. *Bruno E.* Crystal structures of Ca-rich Clinopyroxenes on the $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ join / *E. Bruno, S. Carbonin, G. Molin* // *TMPM. Tscherma Mineralogische und Petrographische Mitteilungen.* – 1982. – V. 29. – P. 223-240.
4. *Troitzsch U.* Crystal structural changes in titanite along the join (Ti O)-(Al F) / *U. Troitzsch, D.J. Ellis, J. Thompson, J. Fitz-Gerald* // *European Journal of Mineralogy.* – 1999. – Vol. 11. – P. 955-965.
5. *Downs R.T.* The high-pressure crystal chemistry of low albite and the origin of the pressure dependency of Al-Si ordering / *R.T. Downs, R.M. Hazen, L.W. Finger* // *American Mineralogist* (1994), P. 1042-1052.

Хоботова Е. Б., Грайворонська І. В., Марченко І. С. КІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕСУ СОРБЦІЇ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ МЕТАЛУРГІЙНИМИ ШЛАКАМИ

Досліджено мінералогічний склад металургічних шлаків. Показано, що швидкість сорбції шлаками змінюється у часі залежно від відношення «сорбат : сорбент» та виду хімічної активації сорбенту. Адсорбція протікає без зміни механізму процесу з утворенням мономолекулярного шару сорбату. Визначено кінетичні характеристики процесу сорбції, виведені рівняння адсорбції.

Ключові слова: шлак, сорбція, порядок реакції, ізотерма адсорбції.

Khobotova E., Grayvoronskaya I., Marchenko I. KINETIC CHARACTERISTICS OF ORGANIC SORPTION PROCESS BY METALLURGICAL SLAGS

The mineralogical composition of metallurgical slags has been researched. It was shown that the rate of sorption by slags varies in time, in dependence from ratio “sorbate : sorbent” and form of sorbent chemical activation. The adsorption runs without change of process mechanism with formation of monomolecular sorbate layer. The kinetic characteristics of sorption process were determined, the sorption equations were deduced.

Keywords: slag, sorption, reaction order, adsorption isotherm.