

УДК 541.183

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ МЕДИ НА МАРГАНЦЕВОЙ РУДЕ
ПОРОЖИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Г. Р. Бочкарев, К. А. Коваленко, Г. И. Пушкарева

*Институт горного дела СО РАН, E-mail: grboch@isd.nsc.ru,
Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск, Россия*

Исследована сорбция меди на марганцевой руде Порожинского месторождения. Полученные данные позволили сделать предположение о механизме кинетики: скорость процесса сорбции лимитируется как диффузионными процессами, так и стадией химического взаимодействия. Анализ изотермы сорбции и ее математическая обработка показали, что медь проявляет высокое сродство к поверхности марганцевой руды; уравнение Ленгмюра с высоким коэффициентом корреляции описывает равновесное состояние сорбции меди. Значение энергии Гиббса — отрицательное.

Марганцевая руда, медь, кинетика сорбции, изотерма сорбции

Основные загрязнители сточных вод горнопромышленных предприятий — ионы цветных и черных металлов, мышьяк, флотореагенты (ксантогенаты, дитиофосфаты и др.), цианиды, фенолы, нефтепродукты и другие вещества. Для их очистки применяют целый комплекс реагентов. В работах [1–3] представлены результаты исследований сорбционных свойств марганцевых руд Сибири. Установлено, что марганцевые руды оксидного типа и термически обработанные карбонатные проявляют сорбционные свойства по отношению к ионам цветных и черных металлов, мышьяку и органическим соединениям в водных средах. Сорбционные свойства в сочетании с ранее обнаруженными окислительными значительно расширяют возможности комплексного использования марганцевых руд, в том числе для очистки сточных вод.

Для практического использования сорбционных процессов необходимо определить ряд равновесных и кинетических закономерностей. Цель данной работы — исследование сорбционных характеристик марганцевой руды Порожинского месторождения по отношению к металлам на примере меди.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выбраны руда Порожинского месторождения, которая проявляет наиболее высокие окислительные и сорбционные свойства, и медь — металл, имеющий наибольшее сродство к поверхности марганцевых руд оксидного типа.

Порожинское месторождение характеризуется наличием оксидных и карбонатных руд. Основные оксидные рудные минералы — пирролюзит, манганит, псиломелан; карбонатные — родохрозит. Марганцевая руда отмыта от глинистой составляющей и прокалена при $t = 700^\circ \text{C}$

для разложения присутствующих карбонатов. После термической обработки практически все соединения марганца превратились в биксбиит (Mn_2O_3). Затем руду обогатили магнитной сепарацией при напряженности магнитного поля 12000 Э (954 930 А/м). Элементный состав подготовленной марганцевой руды, вес. %: Mn — 50.21, Ca — 7.04, Fe — 6.85, Si — 4.08, Al — 1.14, Mg — 1.08, Ba — 0.57, P — 0.51. Медь использовалась в виде водного раствора сульфата меди. Химический анализ водной фазы выполнялся на атомно-эмиссионном спектрометре, марганцевой руды — на рентгенофлуоресцентном спектрометре.

Один из подходов к исследованию механизма сорбции — изучение кинетики и изотерм сорбции. Исследование кинетики сорбции меди из водных растворов на марганцевой руде проводили в статических условиях методом ограниченного объема [4]. В конические колбы помещали раствор меди с концентрацией 18.7 мг/дм^3 в количестве 0.1 дм^3 , добавляли 0.2 г руды крупностью $100\text{--}200 \text{ мкм}$ и перемешивали на магнитных мешалках 30 мин . Опыты проводились при постоянной температуре $20\text{--}25^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 5.6$. Оптимальное значение кислотности среды определялось предварительно. Отбор проб на анализ осуществляли в интервале $1\text{--}30 \text{ мин}$.

Данные для построения изотерм получали методом переменных концентраций [5] на модельных растворах с содержанием металла от 1 до 100 мг/дм^3 , расход руды $0.2 \text{ г/}0.1 \text{ дм}^3$. Перемешивание происходило при температуре воздуха $20\text{--}25^\circ\text{C}$ в течение 20 мин .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование кинетики сорбции меди на марганцевой руде. По данным, полученным в результате исследований, рассчитывали сорбционную емкость в данный промежуток времени по формуле (1) и строили кинетическую кривую (рис. 1):

$$a(t) = \frac{[C_0 - C(t)]V}{m}, \quad (1)$$

где $a(t)$ — количество сорбированного вещества в момент времени t , мг/г; C_0 — начальная концентрация Cu в растворе, мг/дм³; $C(t)$ — концентрация Cu в момент времени t , мг/дм³; V — объем раствора, дм³; m — масса воздушно-сухого сорбента (руды), г.

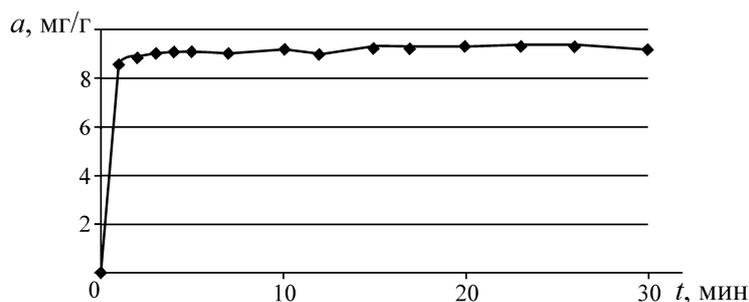


Рис. 1. Кинетическая кривая сорбции меди на марганцевой руде

Анализ кинетической кривой показывает, что процесс характеризуется достаточно высокой сорбционной скоростью — равновесие в системе раствор–сорбент устанавливается за 15 мин . В условиях эксперимента $a = 9.2 \text{ мг/г}$, степень извлечения Cu составляет 99% .

Известно, что сорбционный процесс имеет сложный и многостадийный характер и рассмотрение всех стадий этого процесса трудноосуществимо. Поэтому обычно прибегают к ряду упрощений, используя принцип лимитирующей стадии. Для определения лимитирующей стадии экспериментальные данные были обработаны по уравнению (2), которое характерно для внешне-диффузионных процессов [4, 6]:

$$\ln(1 - F) = -\gamma t + c, \quad (2)$$

где F — скорость достижения равновесия, рассчитываемая как $F = a / a_{\text{равн}}$ (a и $a_{\text{равн}}$ — сорбционная емкость руды в момент времени t и в состоянии равновесия соответственно, мг/г; γ, c — постоянные величины для данных условий; t — время, мин.

Зависимость $-\ln(1 - F)$ от t , показанная на рис. 2а, достаточно точно описывается линейным уравнением, поэтому можно считать, что вклад внешней диффузии в механизм сорбции значителен. В данном случае кривая не выходит из начала координат и отсекает на оси ординат определенный участок. Следовательно, процесс может проходить в смешанно-диффузионном режиме, т. е. контролируется одновременно диффузией в пленке раствора и в порах сорбента [7].

Доказательством того, что одной из стадий, лимитирующей сорбционный процесс, может быть внутренняя диффузия, служит соблюдение прямолинейной зависимости в координатах $a - t^{1/2}$ [8]:

$$a = K_d t^{1/2} + A,$$

где K_d — константа скорости внутренней диффузии, мг·г⁻¹·мин^{-0.5}; A — отрезок, отсекаемый продолжением прямой зависимости $a = f(t^{1/2})$ на оси ординат.

Зависимость на рис. 2б линейная, коэффициент корреляции $R^2 = 0.805$. Учитывая трансформацию кинетической кривой сорбции в координатах $-\ln(1 - F) - t$ и $a - t^{1/2}$, можно предположить, что сорбция осуществляется в смешанно-диффузионном режиме. При этом в процессе сорбции Си рудой наибольший вклад вносит, по-видимому, внешняя диффузия ($R^2 > 0.9$).

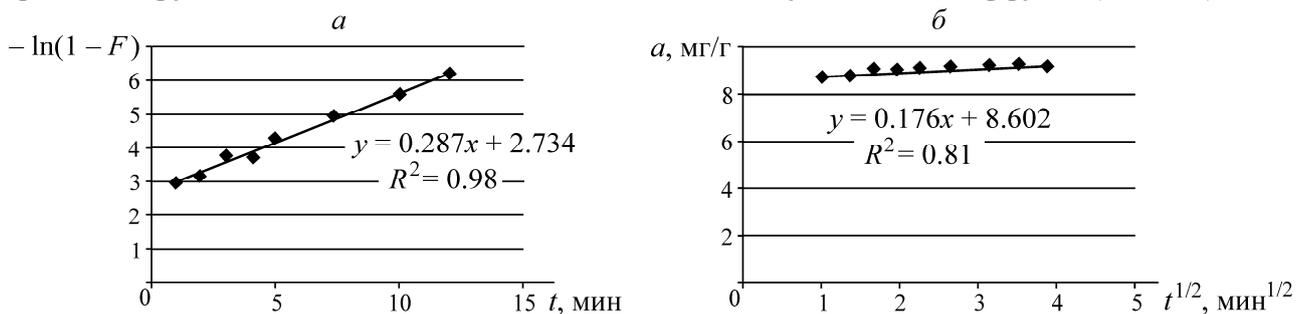


Рис. 2. Зависимости $-\ln(1 - F)$ от t (а) и a от $t^{1/2}$ (б) сорбции меди на марганцевой руде

Для исследуемого сорбционного материала возможно проявление хемосорбционных свойств, поэтому существенный вклад в кинетику извлечения ионов меди из раствора может вносить также стадия химической реакции на поверхности руды. Следующий этап обработки экспериментальных данных кинетики сорбции меди на марганцевой руде — применение моделей, позволяющих определить вклад химической стадии. Одними из широко используемых моделей для описания сорбции в системе “раствор–твердое тело” являются модели псевдопервого и псевдовторого порядка (таблица) [9].

Уравнения моделей химической кинетики

Модель	Интегральная форма уравнения	Линейная форма уравнения
Псевдопервого порядка	$a = a_{\text{равн}}(1 - e^{-k_1 t})$	$\ln(a_{\text{равн}} - a) = \ln a_{\text{равн}} - k_1 t$
Псевдовторого порядка	$a = \frac{t}{\frac{1}{k_2 a_{\text{равн}}^2} + \frac{t}{a_{\text{равн}}}}$	$\frac{t}{a} = \frac{1}{k_2 a_{\text{равн}}^2} + \frac{t}{a_{\text{равн}}}$

Примечание. k_1, k_2 — константы скорости сорбции модели псевдопервого и псевдовторого порядка соответственно, мин⁻¹.

На рис. 3 показаны зависимости $\ln(a_{\text{равн}} - a)$ и t/a от t . Видно, что сорбция ионов меди на руде наилучшим образом описывается моделью псевдвторого порядка, однако разница между коэффициентами корреляции для моделей псевдопервого и псевдвторого порядка невелика.

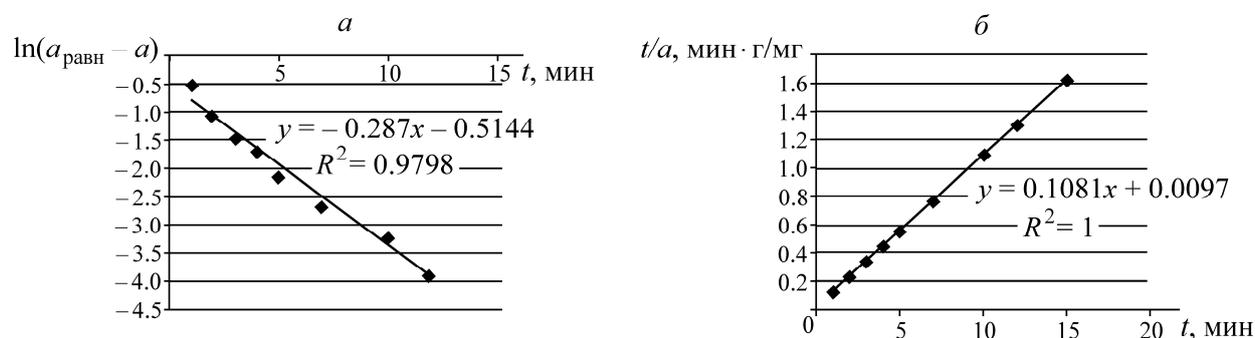


Рис. 3. Зависимость $\ln(a_{\text{равн}} - a)$ от t (а) и t/a от t (б) сорбции меди на марганцевой руде

Следует отметить, что уравнение модели псевдопервого порядка идентично уравнению для пленочной диффузии. Однако в случае диффузии в пленке скорость процесса зависит от размера частиц сорбента и толщины пленки. Если же лимитирующей является стадия химической реакции, то скорость сорбции не зависит от перечисленных факторов, а зависит только от концентрации ионов и температуры. Таким образом, когда кинетика процесса описывается моделью псевдопервого порядка, сорбции предшествует диффузия. Как и модель псевдопервого порядка, модель псевдвторого порядка предполагает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. В этом случае предполагается, что реакция между сорбатом и функциональной группой сорбента является реакцией второго порядка и они взаимодействуют между собой в соотношении 1 : 1 [10, 11].

Таким образом, стадия химического взаимодействия ионов меди также вносит вклад в общую скорость процесса. Разделить вклад диффузии и химической стадии на основании применения формальных кинетических уравнений достаточно сложно. Скорее всего, здесь наблюдается суммарный эффект всех стадий процесса.

Исследование изотермы сорбции ионов меди на марганцевой руде. Изотерма сорбции построена в виде зависимости между равновесным содержанием металла в сорбенте a , т. е. количеством поглощенного элемента единицей массы сорбента, и равновесной концентрацией его в растворе $c_{\text{равн}}$ (рис. 4а). Максимальная сорбционная емкость руды a_{max} по отношению к меди в условиях эксперимента составляет 24.13 мг/г.

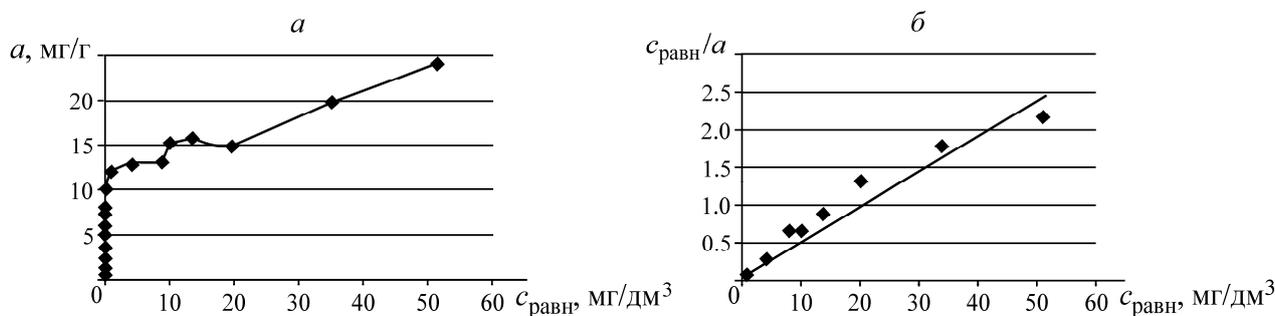


Рис. 4. Изотерма сорбции меди на марганцевой руде Порожинского месторождения (а) и зависимость $c_{\text{равн}}/a$ от $c_{\text{равн}}$ сорбции меди на марганцевой руде (б)

Математическая обработка изотермы сорбции осуществлялась по уравнению Ленгмюра, которое описывает изотермы во всех областях равновесных концентраций [13, 14]:

$$a = \frac{K A_{\max} c_{\text{равн}}}{1 + K c_{\text{равн}}},$$

где K — константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции; A_{\max} — предельная величина сорбции, мг/г.

Для вычисления K и A_{\max} уравнение Ленгмюра обычно преобразуют в линейную форму и строят график в координатах $c_{\text{равн}}/a - c_{\text{равн}}$ (рис. 4б):

$$\frac{c_{\text{равн}}}{a} = c_{\text{равн}} \frac{1}{A_{\max}} + \frac{1}{A_{\max} K}.$$

Параметры сорбции, определенные по уравнению Ленгмюра: $A_{\max} = 21.67$ мг/г, $a_{\max} = 24.13$ мг/г, $K = 0.73$, $R^2 = 0.9547$, $\Delta G = -26.61$ кДж/моль. Видно, что уравнение Ленгмюра с высоким коэффициентом корреляции ($R^2 = 0.9547$) описывает равновесное состояние сорбции меди на марганцевой руде. Согласно теории, уравнение Ленгмюра базируется на трех предположениях: 1) существует постоянная энергия сорбции, которая не зависит от поверхностного охвата (гомогенная поверхность); 2) сорбция происходит на специфических участках без взаимодействия между молекулами сорбата; 3) возможный максимум сорбции — это заполненный мономолекулярный слой [14, 15]. С другой стороны, теоретическое и экспериментальное значения максимальной сорбции различаются. Возможно, это происходит из-за многослойной сорбции металла с образованием полиядерных комплексов [16].

О степени химического сродства между реагирующими веществами можно судить по изменению энергии Гиббса ΔG , которое связано с константой сорбционного равновесия K соотношением [14]:

$$\Delta G = -RT \ln K,$$

где ΔG — изменение энергии Гиббса, Дж/моль; $R = 8.314$ — газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — температура реакции, К.

Полученные значения энергии Гиббса отрицательные ($\Delta G < 0$), что свидетельствует о возможном химическом взаимодействии ионов меди с рудой.

ВЫВОДЫ

Экспериментальные данные, полученные в результате исследования кинетики сорбции меди на руде Пороженского месторождения в статических условиях, а также математическая обработка кинетических кривых показывают, что сорбционный процесс характеризуется достаточно высокой сорбционной скоростью; скорость сорбции лимитируется как диффузионными процессами, так и стадией химического взаимодействия.

Анализ изотермы сорбции и ее математическая обработка позволили сделать следующие выводы: медь проявляет высокое сродство к поверхности марганцевой руды; равновесное состояние сорбции меди марганцевой рудой с высоким коэффициентом корреляции описывает уравнение Ленгмюра; значение энергии Гиббса отрицательное. Последнее свидетельствует о возможности хемосорбции ионов меди на поверхности марганцевой руды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И., Коваленко К. А. Извлечение мышьяка из природных вод и технологических растворов с использованием природного сорбента и катализатора // ФТПРПИ. — 2010. — № 2.
2. Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И., Коваленко К. А. О сорбционных свойствах марганцевых руд // ФТПРПИ. — 2011. — № 6.
3. Кондратьев С. А., Ростовцев В. И., Бочкарев Г. Р., Пушкарева Г. И., Коваленко К. А. Научное обоснование и разработка инновационных технологий комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья // ФТПРПИ. — 2014. — № 5.
4. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. — М.: Химия, 1976.
5. Методические рекомендации № 15. Сорбционное извлечение ценных компонентов из природных вод и технологических растворов / разраб. И. А. Клименко и др. — М.: ВИМС, 1981.
6. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Марутовский Р. М., Рода И. Г. Адсорбционная технология очистки сточных вод. — Киев: Наук. думка, 1981.
7. Буравлев В. О., Кондратюк Е. В., Комарова Л. Ф. Сорбционные свойства модифицированного базальтового волокна для удаления ионов марганца из воды // Химия и технология воды. — 2013. — Т. 35. — № 3.
8. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
9. Cheung W. H., Ng J. C. Y., and McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan, J. Chem. Technol. Biotechnol, 2003, Vol. 78, No. 5.
10. Ho Y. S. Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochemistry, 1999, Vol. 34.
11. Ho Y. S. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review, Separ. Purif. Methods, 2000, Vol. 20, No. 2.
12. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. — М.: Химия, 1988.
13. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. — М.: Мир, 1984.
14. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: пер. с англ. под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. — М.: Мир, 1986.
15. Путилина В. С., Галицкая И. В., Юганова Т. И. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия параметры и механизмы адсорбции: аналит. обзор. — Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2009. — (Сер. Экология; Вып. 90).
16. Хохотова А. П. Адсорбция тяжелых металлов сорбентом на основе сосновой коры // Химия и технология воды. — 2010. — Т. 32. — № 6.

Поступила в редакцию 11/VIII 2015