

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.461+544.431.12/13

УРАВНЕНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
НА СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ

© 2019 г. П. С. Гордиенко^а, И. А. Шабалин^а, С. Б. Ярусова^{а,б,*}, И. Г. Жевтун^а, О. С. Василенко^а

^а Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток, Россия

^б Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток, Россия

* e-mail: yarusova_10@mail.ru

Поступила в редакцию 07.08.2018 г.

После доработки 07.08.2018 г.

Принята к публикации 06.03.2019 г.

Получено уравнение кинетики топохимических реакций, которое применено для анализа процессов сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами на основе наноструктурированных синтетических алюмосиликатов, ионообменных смол, механизм сорбции которых связан с ионным обменом, а изотермы сорбции описываются уравнением Ленгмюра. Установлено, что во всех рассмотренных случаях экспериментальные результаты по кинетике с минимальными отклонениями отличаются от полученных по предложенному уравнению во всем анализируемом временном интервале.

Ключевые слова: уравнение кинетики, сорбция, сорбенты

DOI: 10.1134/S0044453719110128

При исследовании кинетики химических реакций в гетерогенных системах, в том числе и топохимических реакций процессов сорбции и десорбции, одним из основных параметров, характеризующих процесс, являются характерные кинетические постоянные, определяемые из эмпирических уравнений, которыми описывают экспериментальные данные. Временные параметры химических процессов сорбции важны не только для отработки оптимальных параметров промышленных технологий, но и для выбора режимов извлечения сорбентами ионов тяжелых металлов из живых организмов. И в настоящее время при исследовании кинетики топохимических реакций остаются актуальными такие эмпирические зависимости, которые бы имели минимальное число переменных и описывали бы кинетику процесса в заданном временном интервале с наименьшими отклонениями от экспериментальных данных.

В уравнениях формальной кинетики зачастую используют временную зависимость, например, величины степени прохождения реакции α или текущее значение сорбционной емкости A_t , или ее относительной величины, равной A_t/A_m , где A_m – величина сорбционной емкости сорбента в равновесных условиях, и другие параметры. Принимаемые формальные уравнения кинетики должны удовлетворять определенным требованиям, а именно, описывать экспериментальные данные в заданном временном интервале исследуемого процесса. Временные зависимости вели-

чин прохождения реакции α или относительной величины сорбционной емкости часто описывают уравнением Колмогорова–Ерофеева в экспоненциальной форме:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (1)$$

где α – относительная величина прохождения исследуемого процесса (изменяется в пределах от 0 до 1); k – относят к обобщенной константе скорости реакции; t – время процесса; n – кинетический параметр.

Из уравнения (1), представленного в виде линейной зависимости:

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln k + n \ln t, \quad (2)$$

определяется константа скорости исследуемого процесса K :

$$\ln k = -n \ln K,$$

тогда

$$K = \exp\left(-\frac{\ln k}{n}\right), \quad (3)$$

где K имеет размерность (время)⁻¹, а такая размерность константы скорости реакции, если исходить из классического определения типа реакции, соответствует химическим процессам с реакциями, относящимися к первому порядку. Исходя из этого, при использовании уравнения Колмогорова–Ерофеева n рассматривают не только как показатель порядка химической реак-

ции, но и как кинетический показатель исследуемой гетерофазной системы, характеризующий физические процессы, например, диффузию, скорость роста кристаллов и др. Чтобы приписать однозначно физический или химический смысл постоянным в уравнениях кинетики, некоторые авторы рассматривают различные модели топомических реакций и вводят в предложенные уравнения дополнительно параметры, например, отношение объема продукта реакции и реагента z в уравнении анти-Гистлинга–Браунштейна:

$$\frac{1}{z} + \frac{2}{3}\alpha - (1 + \alpha z^{2/3}) = kt \quad (4)$$

и в уравнении анти-Валенси–Картера:

$$\frac{1}{z} + \frac{2}{3}\alpha - \frac{(1 + \alpha z)^{2/3}}{z} = kt, \quad (5)$$

или фактор гомогенности реакции m , в универсальном уравнении Акулова:

$$\frac{1}{\alpha^m} \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-m}}{1 - m} = kt \quad (6)$$

и другие безразмерные параметры, которые не всегда легко определить экспериментально.

При исследовании процессов сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов в неравновесных условиях сорбентами, представляющими собой природные или синтетические цеолиты, смолы, катиониты, текущие значения сорбционной емкости зависят от времени сорбции. Механизм сорбции для многих таких сорбентов основан на катионном обмене, а изотермы сорбции довольно часто описываются уравнением Ленгмюра, полученным на основе закона действующих масс и примененного для анализа процесса сорбции:

$$A_t = A_m k C_p \frac{1}{1 + k C_p}, \quad (7)$$

где k (л ммоль⁻¹) – константа Ленгмюра; C_p (ммоль л⁻¹) – равновесная концентрация сорбата.

При выводе уравнения (7) И. Ленгмюр рассматривал равновесные условия, при которых приравнивались скорости сорбции и десорбции ($V_c = V_d$), т.е. временной фактор опосредованно был заложен в механизм сорбции. Причем скорость обратной реакции, десорбции, при выводе уравнения (7) была принята не зависимой от концентрации сорбата в растворе, что противоречит существующим представлениям о равновесных процессах: скорость сорбции V_c равна:

$$V_c = k_1 C \left(1 - \frac{A_t}{A_m}\right), \quad (8)$$

где C – равновесная концентрация сорбата в растворе, ммоль л⁻¹; $\frac{A_t}{A_m}$ – относительная величина

сорбционной емкости; $\left(1 - \frac{A_t}{A_m}\right)$ – относительная величина ионных центров, способных к обмену; k_1 – постоянная. Скорость десорбции V_d равна:

$$V_d = k_2 \frac{A_t}{A_m}, \quad (9)$$

где k_2 – постоянная.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вывод кинетического уравнения для рассматриваемых процессов получен при учете следующих допущений. Во-первых, предположено, что количество замещенных активных центров A_t в сорбенте зависит не только от концентрации сорбата в растворе C , но и от времени сорбции t , что подтверждается экспериментально, тогда

$$A_t = k_1 C t \left(1 - \frac{A_t}{A_m}\right), \quad (10)$$

а десорбция сорбата, в отличие от допущений, принятых при выводе уравнения (7), принята зависимой от концентрации сорбата в растворе и относительной величины сорбционной емкости сорбента, т.е.

$$A_t = k_2 C \frac{A_t}{A_m}. \quad (11)$$

При таких допущениях выполняется равенство значений A_t в уравнениях (10) и (11), из которого и получена временная зависимость текущего значения A_t :

$$A_t = A_m k t \frac{1}{1 + k t}, \quad (12)$$

где k – константа, имеющая размерность (время)⁻¹; t – время; A_m – максимальная сорбционная емкость сорбента. Из уравнения (12) следует, что константа k может быть определена как из экспериментальных зависимостей значений A_t от t расчетным путем, согласно уравнению:

$$k = \sum \frac{A_t \left(\frac{1}{A_m - A_t}\right)}{t N}, \quad (13)$$

где N – число значений A_t при соответствующих временах сорбции, так и графически при представлении экспериментальных данных по кинетике в виде линейной зависимости $\frac{1}{A_t}$ от $\frac{1}{t}$:

$$\frac{1}{A_t} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{k t A_m}, \quad (14)$$

где $1/A_m$ – значение ординаты при $t \rightarrow \infty$; k – определяется из угла наклона прямой или из уравнения, получаемого при обработке экспериментальных результатов по методу наименьших квадратов:

$$y = a + bx, \quad (15)$$

где $a = 1/A_m$, $b = (1/A_m)(1/k)$ и $k = a/b$.

Если исследуемый топохимический процесс соответствует механизму, который описывается уравнением Ленгмюра, то уравнение (12) с постоянной k должно описывать кинетику во всем временном интервале, что подтверждено при анализе данных по кинетике [1–5].

Для любого предлагаемого эмпирического уравнения кинетики необходимо дать обоснование физического смысла входящих в него постоянных величин. В полученном уравнении (12) обратная величина постоянной k соответствует времени сорбции, при котором половина активных центров сорбента прореагировала, т.е. произошла реакция катионного обмена, что легко может быть проверено экспериментально. По этому параметру легко сравнивать кинетические свойства сорбентов. Полученные экспериментальные значения k при различных температурах исследуемого процесса позволяет рассчитать с использованием уравнения Аррениуса энергию активации и изменение термодинамических параметров системы сорбент–сорбат:

$$G = -TR \ln k. \quad (16)$$

Константа Ленгмюра k_L в уравнении (7) и постоянная k в уравнении (12) однозначно характеризуют сорбент, в первом случае – по сорбционной емкости, а во втором – по кинетическим свойствам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [1] приведены данные (табл. 1) по кинетике сорбции ионов цезия из водных растворов наноструктурированными алюмосиликатами ($T : Ж = 1 : 40$, $C = 7.67$ ммоль $л^{-1}$), из которых следует, что скорость катионного обмена между сорбентом и раствором очень большая. Через минуту (без учета времени на фильтрацию) сорбционная емкость $KAlSiO_4 \cdot H_2O$ и $KAlSi_5O_{12} \cdot 2.7H_2O$ составляет не менее 95% от ее равновесного значения (табл. 1). Подобная зависимость была получена ранее и для синтетического алюмосиликата калия $KAlSi_3O_8 \cdot 1.5H_2O$ [6].

С учетом максимальных величин сорбционной емкости A_m алюмосиликатов при температурах сорбции 20, 40 и 70°C, которые равны 0.2674, 0.2717 и 0.2780 ммоль $г^{-1}$ соответственно для $KAlSiO_4 \cdot H_2O$, и 0.2840, 0.2880 и 0.2891 ммоль $г^{-1}$ соответственно для $KAlSi_5O_{12} \cdot 2.7H_2O$, и значе-

ний сорбционных емкостей при временах сорбции 1, 5 и 10 мин (табл. 1) по уравнению (13) рассчитаны значения постоянной k ($мин^{-1}$) кинетического уравнения (12) для $KAlSiO_4 \cdot H_2O$ и $KAlSi_5O_{12} \cdot 2.7H_2O$. В табл. 1 приведены как расчетные значения сорбционной емкости, так и экспериментальные, а также их различие (Δ , %) и расчетные значения k ($мин^{-1}$) для каждой температуры. Максимальное различие в величинах сорбционной емкости, определенной экспериментально и рассчитанной по уравнению (12), составляет не более нескольких процентов, причем это относится только к некоторым точкам, что следует отнести к некорректному измерению при проведении эксперимента. Большинство сравниваемых величин отличаются на десятые доли процента, что косвенно подтверждает пригодность уравнения (12) для описания кинетики подобных процессов.

На рис. 1а, 1б приведены данные [1], обработанные согласно уравнениям (14) и (15). Получены линейные уравнения кинетики для $KAlSiO_4 \cdot H_2O$ для различных температур сорбции (рис. 1а): $y = 3.75025 + 0.05457x$ (20°C); $y = 3.71485 + 0.06689x$ (40°C); $y = 3.66516 + 0.20492x$ (70°C), и из уравнений определены значения k , которые равны 68.7; 55.6; 17.9 $мин^{-1}$ для соответствующих температур. Для $KAlSi_5O_{12} \cdot 2.7H_2O$ получены линейные уравнения (рис. 1б): $y = 3.5156 + 0.14167x$ (20°C); $y = 3.4721 + 0.06263x$ (40°C); $y = 3.47142 + 0.07795x$ (70°C); значения констант k равны: 24.8; 55.4 и 44.5 $мин^{-1}$ для 20, 40 и 70°C соответственно.

Для наноструктурированных алюмосиликатов характерны не только большие сорбционные емкости, но и высокие скорости сорбции. В течение нескольких секунд ($t = 1/k$) сорбционная емкость достигает значения $1/2A_m$. Из значений констант k при различных температурах, согласно уравнению Аррениуса, рассчитано значение энергии активации процесса сорбции, которое не превышает 30 кДж моль $^{-1}$.

В [2, 3] приведены экспериментальные данные по кинетике извлечения ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} сорбентом, полученным из отходов переработки риса. Для анализа кинетических данных была применена аналитическая зависимость (12), только вместо значений сорбционной емкости A_m и A использованы значения степени извлечения α . Значения констант k ($мин^{-1}$) и расчетные значения степени извлечения (Δ , %) приведены в табл. 2. Максимальные значения степени извлечения α_m для каждого элемента при выбранной температуре приняты равными полученным при времени сорбции 180 мин. Расчетное время достижения значения степени извлечения ($0.5\alpha_m$) при температурах 20, 40 и 60°C равно для кобальта

Таблица 1. Зависимость величины сорбционной емкости от времени при различных температурах при сорбции ионов Cs⁺ алюмосиликатами KAlSiO₄ · H₂O и KAlSi₅O₁₂ · 2.7H₂O [1]

T, °C	t, мин	KAlSiO ₄ · H ₂ O				KAlSi ₅ O ₁₂ · 2.7H ₂ O			
		k, мин ⁻¹	Δ, %	A _{c(t)} (расч.), ммоль/г	A _{c(t)} (эксп.), ммоль/г	k, мин ⁻¹	Δ, %	A _{c(t)} (расч.), ммоль/г	A _{c(t)} (эксп.), ммоль/г
20	1	38	0.80	0.2605	0.2626	56	2.1	0.2790	0.2732
	5		0.90	0.2660	0.2634		0.10	0.2829	0.2832
	10		0.07	0.2666	0.2668		0.07	0.2834	0.2836
	30		0.14	0.2671	0.2667		0.03	0.2838	0.2837
	60		0.18	0.2672	0.2667		0.07	0.2839	0.2841
	120		0.27	0.2673	0.2666		0.10	0.2839	0.2842
	240		0.03	0.2673	0.2674		0.07	0.2839	0.2840
40	1	18	2.90	0.2575	0.2650	83	0.98	0.2857	0.2829
	5		0.96	0.2689	0.2663		0.13	0.2873	0.2869
	10		1.36	0.2703	0.2666		0.07	0.2876	0.2878
	30		1.80	0.2713	0.2664		0.27	0.2878	0.2886
	60		3.50	0.2716	0.2712		0.03	0.2879	0.2878
	120		0.51	0.2717	0.2703		0.24	0.2879	0.2872
	240		0.03	0.2718	0.2719		0.03	0.2879	0.2880
70	1	6.2	7.53	0.2393	0.2588	25.5	1.30	0.2781	0.2818
	5		0.66	0.2693	0.2711		0.06	0.2868	0.2870
	10		4.19	0.2756	0.2645		0.50	0.2879	0.2864
	30		1.72	0.2765	0.2718		0.13	0.2887	0.2883
	60		2.02	0.2772	0.2717		0.13	0.2889	0.2885
	120		1.12	0.2776	0.2745		0.03	0.2890	0.2891
	240		0.07	0.2778	0.2780		0.70	0.2890	0.2868

– 16.6; 9.5 и 3.7 мин; для никеля – 11.4; 7 и 6 мин; для кадмия – 0.2; 0.06 и 0.06 мин соответственно. Можно предположить, что значительное отличие в величинах констант k для никеля, кобальта и кадмия связано с механизмом извлечения ионов, а для ионов кадмия, возможно, это связано с процессами гидролиза.

Расчетные и экспериментальные значения степени извлечения ионов тяжелых металлов (табл. 2) отличаются не более, чем на несколько процентов. И для этого типа сорбента предложенное уравнение кинетики описывает процесс сорбции в широком временном интервале.

В работе Р.М. Алошманова [4] представлены данные по кинетике сорбции ионов кобальта и никеля на фосфорсодержащем катионите из водных растворов с концентрацией $C_{Me(II)} = 2$ ммоль/дм³ при $t = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ и pH 6, $V/g = 0.3$ л/г. В квазиравновесных условиях через 300 мин сорбции сорбционная емкость исследуемого сорбента по ионам Ni²⁺ равна 0.448, а по ионам Co²⁺ – 0.488 ммоль/г, и эти значения приняты за A_m . Из представленных данных рассчитана величина постоянной k (для уравнения (12)), которая равна 0.115 мин⁻¹ для процесса сорбции никеля, а для

кобальта – 0.09 мин⁻¹. В табл. 3 приведены экспериментальные и расчетные значения сорбционной емкости по уравнению (12) с параметрами: для никеля $A_m = 0.448$ ммоль/г и $k = 0.115$ мин⁻¹, для кобальта $A_m = 0.488$ ммоль/г и $k = 0.09$ мин⁻¹. Рассчитанные значения сорбционной емкости во временном интервале 0–300 мин по уравнению (12) отличаются от экспериментальных значений от десятых долей % до 17% (табл. 3).

На рис. 2 приведены зависимости $1/A_t$ от $1/t$ (данные по кинетике, табл. 3) согласно уравнению (14), которые описываются уравнениями прямых линий. При сорбции никеля: $y = 2.06935 + 19.99202x$ (коэффициент корреляции $R^2 = 0.98058$); при сорбции кобальта: $y = 1.84865 + 20.66961x$ (коэффициент корреляции $R^2 = 0.9189$).

Согласно уравнению (15), рассчитаны величины констант k (мин⁻¹): для никеля – 0.103, для кобальта – 0.089. В пределах ошибки в несколько процентов, такие же значения констант получены при обработке экспериментальных данных согласно уравнению (13). Из полученных результатов следует, что во всем временном интервале механизм сорбции ионов никеля и кобальта на

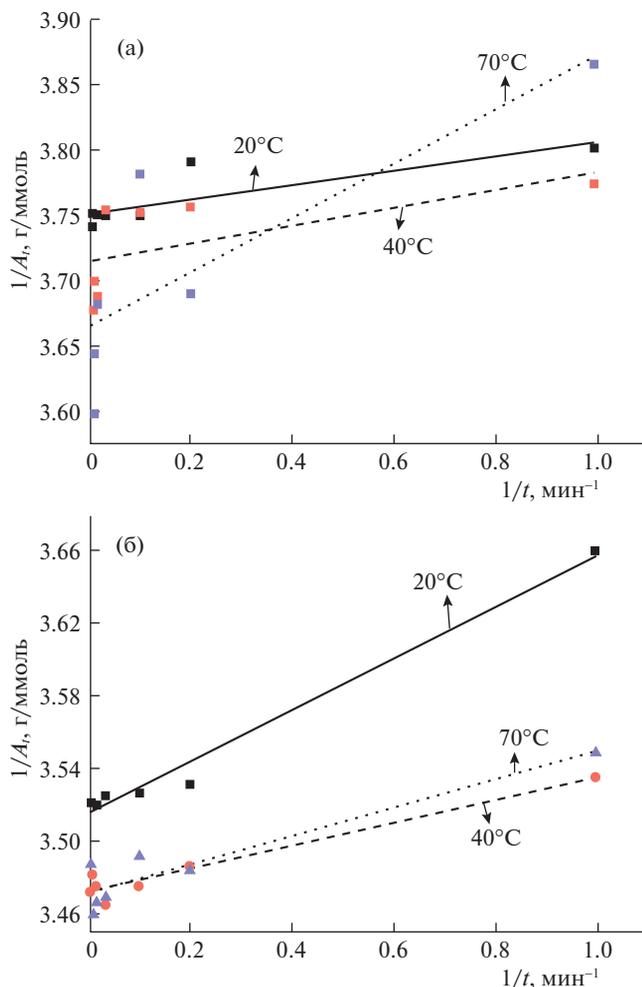


Рис. 1. Зависимости обратной величины сорбционной емкости $KAlSiO_4 \cdot H_2O$ (а) и $KAlSi_3O_{12} \cdot 2.7H_2O$ (б) по ионам Cs^+ от $1/t$ при различных температурах [1].

фосфорсодержащем катионите [4], полученном по методикам [7, 8], связан с катионным обменом и описывается уравнением кинетики (12), выведенным на основе анализа топохимической реакции между сорбатом и сорбентом.

Для силиката бария $BaSiO_3 \cdot 2.3H_2O$, синтезированного в многокомпонентной системе $BaCl_2 \cdot 2H_2O - KOH - SiO_2 - H_2O$, получены данные по кинетике извлечения ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} (табл. 4) из растворов, имитирующих воды озера-накопителя № 11 ПО “Маяк” (состав воды озера-накопителя [9], мг/л: Sr^{2+} – 10–12; Ca^{2+} – 100; Mg^{2+} – 75; Na^+ – 132; K^+ – 15; Cl^- – 82; SO_4^{2-} – 650, рН 7.6) при соотношении Т : Ж = 1 : 40 и температуре 20°C. Силикат бария получен при температуре 90°C из водных растворов силиката калия (калиевое жидкое стекло с силикатным модулем, равным 1) и хлорида бария. Образец силиката бария представляет собой порошок, состоящий из нанодисперсных сферообразных частиц практи-

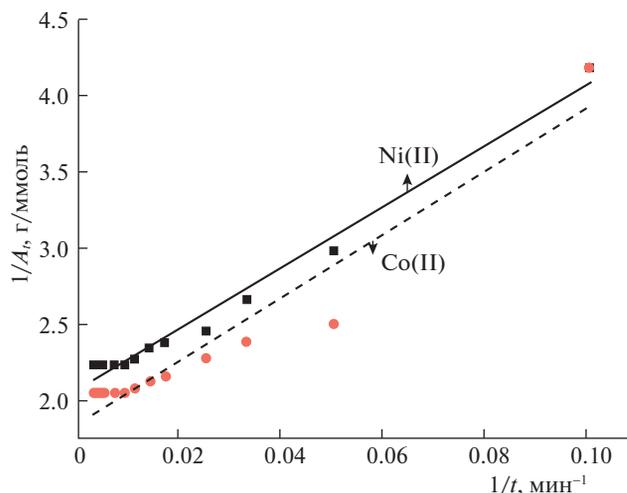


Рис. 2. Зависимости обратной величины сорбционной емкости фосфорсодержащего катионита $1/A_i$ по отношению к ионам Ni^{2+} и Co^{2+} от $1/t$ [4].

чески одного размера, диаметром не более 50 нм, образующих конгломераты, состоящие из наночастиц (рис. 3).

Из экспериментальных значений величин α_t от времени (табл. 4) при условии, что $\alpha_m = 94.8$ при сорбции ионов Sr^{2+} и $\alpha_m = 88.9$ при сорбции ионов Ca^{2+} , рассчитаны (по уравнению (13)) значения постоянной k , равные 140 ч^{-1} при сорбции стронция и 25 ч^{-1} при сорбции ионов кальция. В табл. 4 в скобках приведены расчетные значения (по уравнению (12)) α_t и различие (Δ , %) экспериментальных и расчетных значений α_t , не превышающее нескольких процентов. Максимальное отклонение в 5% при сорбции стронция 0.666 ч и 8.45% при времени сорбции кальция 0.333 ч следует рассматривать как экспериментальные ошибки. Данные по кинетике (табл. 4) обработаны согласно уравнениям (14), (15) и представлены на рис. 4. Из уравнения прямой: $y = 0.01045 + 0.0000791x$, (коэффициент корреляции $R^2 = 0.88031$) с учетом уравнений (14) и (15) определена максимальная величина степени очистки по ионам Sr^{2+} , равная 96.69%, и величина константы $k = 130.3 \text{ ч}^{-1}$ (такая же величина получена и по уравнению (13)); по ионам Ca^{2+} : $y = 0.01106 + 0.000457x$, (коэффициент корреляции $R^2 = 0.88031$), максимальная степень очистки равна 90.4%, а константа $k = 24.2 \text{ ч}^{-1}$.

Для полученного наноструктурированного силиката бария при извлечении ионов Sr^{2+} из водного раствора со сложным ионным составом (имитатора воды озера-накопителя № 11 ПО “Маяк”, так называемых “теченских вод”) время достижения сорбционной емкости, равной половине максимального значения при (Т : Ж = 1 : 40)

Таблица 2. Влияние температуры и времени сорбции на степень извлечения (α , %) ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} фитиновым сорбентом [2, 3], $(K, \text{мин}^{-1})^n$, где индекс $n = 1, 2$ и 3 относится соответственно к Co^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+}

$T, ^\circ\text{C}$ $(K, \text{мин}^{-1})^n$	$t, \text{мин}$									
		Co^{2+}			Ni^{2+}			Cd^{2+}		
		$\alpha, \text{эксп.}$	$\Delta, \%$	$\alpha, \text{расч.}$	$\alpha, \text{эксп.}$	$\Delta, \%$	$\alpha, \text{расч.}$	$\alpha, \text{эксп.}$	$\Delta, \%$	$\alpha, \text{расч.}$
20	30	44.7	-1.80	43.9	32.3	18.86	39.81	97.2	1.249	98.43
$(0.06)^1$	60	52.6	1.68	53.5	39.8	13.7	46.16	98.9	-0.14	98.76
$(0.088)^2$	120	60.5	0	60.05	52.4	-4.8	50.15	99.1	-0.17	98.93
$(4.97)^3$	180	68.4	-0.9	67.77	54.9	0.07	54.86	99.1	-0.12	98.98
40	30	60.5	-0.01	60.49	47.4	-0.08	47.36	99.2	0	99.20
$(0.105)^1$	60	71.1	-3.37	68.78	57.4	0.09	52.30	99.3	0	99.30
$(0.143)^2$	120	71.6	3.02	73.83	57.4	-4.0	55.18	99.4	-0.06	99.34
$(16.55)^3$	180	79.7	5.2	75.69	58.4	-3.8	56.21	99.2	0.16	99.36
60	30	86.8	-45	83.06	67.4	-0.029	67.38	99.2	0	99.20
$(0.268)^1$	60	80.0	9.0	87.93	52.4	28.76	73.56	99.3	0	99.30
$(0.165)^2$	120	93.4	-3.1	90.58	67.4	12.58	77.10	99.3	0.04	99.4
$(16.55)^3$	180	92.1	0.6	91.50	81.0	-3.37	78.36	99.4	-0.04	99.36

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные значения сорбционной емкости (ммоль/г) фосфорсодержащего каолинита по ионам никеля и кобальта [4]

№ п/п	$t, \text{мин}$	Ni(II)			Co(II)		
		$\Delta, \%$	$A_t(\text{эксп.})$	$A_t(\text{расч.})$	$\Delta, \%$	$A_t(\text{эксп.})$	$A_t(\text{расч.})$
1	10	0.4	0.240	0.239	3.8	0.240	0.231
2	20	7.6	0.336	0.312	2.7	0.4	0.313
3	30	8.3	0.376	0.347	17.9	0.420	0.356
4	40	10	0.408	0.368	14.3	0.440	0.382
5	60	7.4	0.420	0.391	12.8	0.464	0.411
6	70	7.5	0.428	0.398	12.1	0.472	0.421
7	90	7.8	0.440	0.408	10.5	0.480	0.434
8	110	7.9	0.448	0.415	10.1	0.488	0.443
9	150	5.9	0.448	0.423	7.4	0.488	0.454
10	200	4.4	0.448	0.429	5.6	0.488	0.462
11	250	3.7	0.448	0.432	3.6	0.488	0.471
12	300	3.7	0.448	0.432	3.8	0.488	0.470

Таблица 4. Степень извлечения ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} нанодисперсным силикатом бария $\text{BaSiO}_3 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$

$t, \text{ч}$	0.083	0.333	0.5	0.666	1	1.5
α_t	87.5	92.2	96.2	94.3	94.3	94.8
$\alpha_t, \%$ (Sr)	(87.28)	(92.80)	(93.46)	(93.79)	(94.12)	(94.35)
$\Delta, \%$	0.24	-0.6	1.3	-5.0	1.72	0.47
α_t	59.7	86.7	81.4	84.0	83.3	88.9
$\alpha_t, \%$ (Ca)	(59.98)	(79.36)	(82.31)	(83.86)	(85.48)	(86.59)
$\Delta, \%$	-0.48	8.45	-1.1	0.16	-2.6	2.59

или половине значения величины степени очистки, составляет не более 30 с, и такой материал следует рассматривать как перспективный сорбент для очистки жидких радиоактивных отходов в статических условиях сорбции.

Авторы работы [5] определяли статическую сорбционную емкость по ионам Cs^+ композиционного сорбента КС-2, имеющего в своем составе 90% алюмосиликата (состав алюмосиликата не указан) и 10% полиакриламида, при сорбции

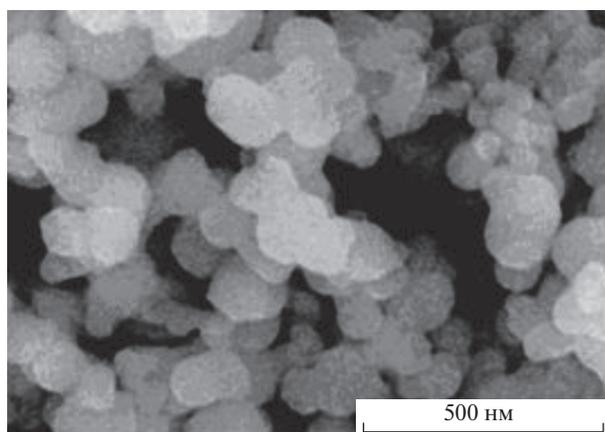


Рис. 3. Морфология микрочастиц образца силиката бария $\text{BaSiO}_3 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ (исследование выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония)).

ионов Cs^+ из водных растворов с концентрацией ионов Cs^+ от 0.1 до 5.0 мэкв/л ($T : \text{Ж} = 1 : 50$, температура 20°C , время сорбции 24 ч). Было установлено, что максимальная сорбционная емкость составляет 0.065 ± 0.012 мэкв/г, а время достижения равновесного значения концентрации сорбата в растворе составляет ~ 80 мин. Экспериментальные данные по кинетике обработаны согласно уравнениям (14) и (15), получено уравнение сорбции: $y = 0.00813 + 0.12221x$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.9929$, а константа $k = 0.066 \text{ мин}^{-1}$, т.е. время достижения 1/2 максимального значения степени сорбции (50%) составляет по предложенному уравнению не более 15–20 мин.

Таким образом, на основе анализа топохимического процесса сорбции с применением закона действующих масс получено уравнение кинетики. Предложенное уравнение применено для описания кинетики известных топохимических реакций. Экспериментально доказано, что оно с высокой точностью описывает данные по кинетике сорбции ионов тяжелых металлов различными синтетическими сорбентами, в том числе на основе алюмосиликатов с различным соотношением кремния и алюминия. Уравнение применено для анализа данных по кинетике сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом на основе производного инозитгексафосфорной кислоты, фосфорсодержащим катионитом, композиционным сорбентом, состоящим из алюмосиликата и полиакриламида, из водных растворов различного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке № 18-3-026 комплексной программы фундамен-

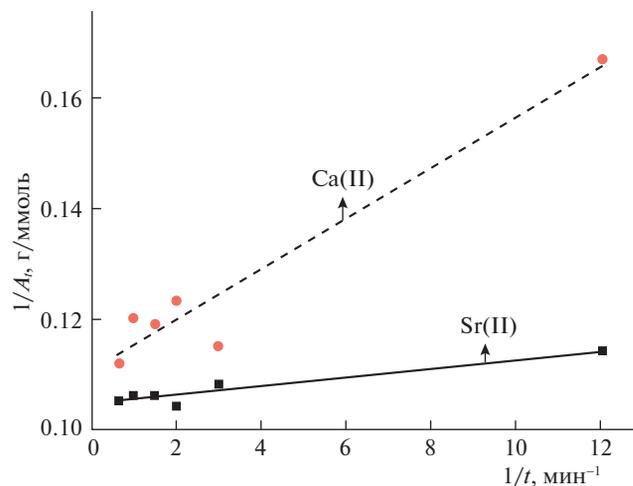


Рис. 4. Зависимости обратной величины степени очистки раствора от ионов стронция и кальция наноструктурированным силикатом бария.

тальных научных исследований Дальневосточного отделения РАН “Дальний Восток” на 2018–2020 гг. и проекта 4.5913.2017/8.9 в рамках базовой части государственного задания образовательных организаций высшего образования, находящихся в ведении Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 1. С. 2.
2. Ярусова С.Б., Макаренко Н.В., Гордиенко П.С. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 451.
3. Ярусова С.Б., Макаренко Н.В., Гордиенко П.С. и др. // Сборник материалов V Международной конференции по химии и химической технологии, Республика Армения, г. Ереван, 25–29 сентября 2017 г. Ереван: ИОНХ НАН РА, 2017. С. 368.
4. Алоسمанов Р.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 3. С. 427.
5. Москальчук Л.Н., Баглай А.А., Леонтьев Т.Г. и др. // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. 2012. № 3. С. 116.
6. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б. и др. // Хим. технология. 2013. Т. 14. № 3. С. 185.
7. Азизов А.А., Алоسمанов Р.М., Меликова А.Я. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 6. С. 25.
8. Алоسمанов Р.М., Мамедов Г.Г., Азизов А.А. и др. // Там же. 2008. Т. 51. № 2. С. 121.
9. Баранова О.Ю. Защита водных объектов от техногенных радионуклидов сорбентами на основе опалкристиобалитовых пород: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. Екатеринбург, 2006. 19 с.