нагреваются до 80°C в ванне для подготовки стабилизаторов 5. Разогретые стабилизаторы при помощи вакуумного насоса 7 транспортируются в специальные мерники 3 и 4 и азотом передавливается в реактор синтеза. Дифенилолпропан навешивается на каждую операцию и загружается через люк в реактор.

Таблица 2

Стабилизирующая композиция на 1 тонну готового продукта

ЭД-20	20 кг
ТНФФ	5 кг
ДФП	5 кг

В случае замены штатного стабилизатора ЭД-20 на комплекс стабилизаторов (ЭД-20, ТНФФ, ДФП), термостабильность в пересчете на отщепленный HCl, улучшается в 6 раз.

Таблица 3

Сравнение значения термостабильности штатного стабилизатора с комплексом из трех стабилизаторов

№	Стабилизатор	Содержание стабилизатора, мас.ч./100 хлорпарафина	Термостабильность в пересчете на отщепленный HCl, % мас.*
1	ЭД-20	3,0	0,12
2	ТНФФ ЭД-20 ДФП	0,5 2,0 0,5	0,02

1. Зотов Ю.Л., Бутакова Н.А., Попов Ю.В. Окисление промышленных хлорпарафинов кислородом воздуха / Волгоград. гос. техн. ун-т, Волгоград, 2014. – 147 с.
2. Стабилизирующие композиции для хлорпарафинов / Р.Ф. Нафикова, Р.Р. Даминев // Вестник Казанского технологического университета. 2012. - № 1

Облицов Д.В., Юдин А.А., Осипова Е.А.

Кинетика и эффективность сорбции ионов меди из водных растворов бурым углем Тюльганского месторождения

*ФГБОУ ВО Оренбургский государственный университет
(Россия, Оренбург)*

doi:10.18411/spc-22-05-2020-03

idsp: sciencepublic-22-05-2020-03

Большое количество ценных компонентов (меди, цинка) содержится в реке Блява Кувандыкского района Оренбургской области (превышение ПДК в 40 раз). Аналогичные загрязнения встречаются в реках Шарля и Джерекля. Так же значительное содержание меди наблюдается в сточных водах машиностроительных и приборостроительных предприятий, в водах горнодобывающей медной промышленности. Ионы меди и ее соединений обладают ярко выраженным токсическим действием на все живые организмы, поэтому ее ПДК для сброса в водоемы рыбохозяйственного назначения составляет не более 0,001 мг/л. Таким образом, проводить очистку загрязненных вод необходимо для сохранения экосистемы и выделения ценного сырья.

В настоящее время проводятся исследования по разработке безопасных способов очистки воды с одновременным извлечением ценных компонентов с использованием различных сорбентов. К универсальным сорбентам, обладающим хорошими сорбционными свойствами, относятся активированные угли, которые обладают высокой пористостью, развитой поверхностью, механической прочностью. Исходным сырьем для получения активированных углей может служить практически любой углеродсодержащий материал: уголь, древесина, полимеры отходы пищевой, целлюлозно-бумажной, микробиологической и других отраслей промышленности [2]. Сорбционные материалы на основе углей находят все большее применение для группового концентрирования при анализе и очистке природных и сточных вод от токсичных примесей.

Целью данной работы является изучение кинетических зависимостей сорбции ионов двухвалентной меди на буром угле Тюльганского месторождения. Изучение кинетики адсорбции важно не только для описания механизма сорбции, но и определения лимитирующей стадии. Помимо этого, знание кинетических характеристик поможет при расчете массообменных аппаратов и оптимизации сорбционного процесса [3].

Экспериментальная часть

В исследовании использовали бурый уголь Тюльганского месторождения. Предварительно бурый уголь измельчали (до 0,3 мм на сито) в лабораторных условиях и высушивали при температуре 105 °С в сушильном шкафу до постоянной массы.

Для определения минеральной составляющей, способной к уменьшению адсорбционных характеристик, в исследуемом образце угля использовался метод рентгеновской фазовой дифракции. Дифрактограммы снимали с помощью рентгеновского дифрактометра «Радан ДР-01» с параметрами, указанными в таблице 1.

Таблица 1

Параметры съемки порошковой рентгеновской дифрактограммы

Излучение трубки	CuK α
Напряжение на аноде, кВ	30
Анодный ток, мА	5
Диапазон сканирования, град. 2 Θ	12 – 80
Скорость сканирования, град/мин	1

Для обработки полученной дифрактограммы и ее дальнейшей расшифровки использовали ПО «Match!» с поиском соответствующих рефлексов по базе данных AMCSD (база данных кристаллических структур, опубликованных в журнале «American Mineralogist»).

На представленной дифрактограмме (рисунок 1) наблюдается ряд рефлексов, отвечающих наличию в буром угле фазы кварца (SiO₂): основные рефлексы (град. 2 Θ): 20,85; 26,62; 36,49; 39,47; 40,27; 42,41; 46,80; 50,13; 54,87; 67,74; 68,13 (карточка 99-101-1684, показатель качества (FoM) = 0,8382). Присутствие минеральной части в угле, такой как кварц и образующиеся от него силикаты, может в дальнейшем негативно сказываться на увеличении пористости и удельной поверхности при получении активированных углей [4]. Широкие рефлексы 19,85 и 34,98 (асимметричное отражение) град. 2 Θ могут относиться к органическим соединениям в буром угле, так как уширение рефлексов свидетельствует о рентгеноаморфном состоянии вещества.

Рис. 1 Порошковая дифрактограмма бурого угля Тюльганского месторождения

Для определения оптимального значения pH сорбции изучали зависимость сорбционной активности угля в зависимости от pH окружающей среды. Навеску бурого угля массой 0,1 г, взвешенную с точностью до 0,0001 г помещали в химический стакан, добавляли 30 мл раствора сульфата меди (II) с концентрацией по меди 1 г/л, pH раствора устанавливали с помощью 0,1M раствора H_2SO_4 и 0,1M раствора NaOH. Значение pH контролировали с помощью pH-метра-ионмера «И-160МИ». Коррекция pH раствора до требуемого значения в этих опытах проводилась только после соприкосновения сорбента и модельного раствора. Время сорбции 60 минут при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой. Концентрацию меди (II) в растворе определяли фотоколориметрическим методом с аммиаком на фотоэлектроколориметре КФК-3-01. Сорбент отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента». Полученная зависимость представлена на рисунке 2.

Рис. 2 – Зависимость сорбционной активности бурого угля относительно ионов меди в зависимости от pH

Исходя из представленных данных видно, что оптимальное значение pH для исследуемой адсорбционной системы лежит в пределах от 4,5 до 5. Для изучения кинетических закономерностей адсорбции готовился ряд адсорбционных систем указанного выше состава, сорбция в каждом отдельном образце велась в течение

различных промежутков времени: от 10 до 60 минут, pH устанавливали равным 4,5. Полученная кинетическая кривая представлена на рисунке 3.

Рис. 3 – Кинетическая зависимость адсорбции ионов меди на буром угле

На представленном графике видно, что концентрация ионов меди снижается практически в полтора раза, равновесие сорбционного процесса наступает в течение 20 минут.

Сорбционный процесс – сложный и многостадийный. Для описания кинетики сорбции часто используются диффузионные модели, которые позволяют оценить вклад внутри- и внешнедиффузионного лимитирования. Диффузию ионов адсорбата в поры адсорбента можно описать при помощи модели внутричастичной диффузии:

$$A_t = K_i \cdot t^{0.5} + C,$$

где K_i – константа скорости внутричастичной диффузии;

C – константа, характеризующая вклад пограничного слоя;

A_t – значение адсорбции в момент времени t , мг/г;

t – время, мин.

График зависимости A_t от $t^{0.5}$, представленный на рисунке 3, характеризуется адекватной линейной зависимостью при малых временах контакта фаз с отклонением от линейности при степени завершенности процесса более 75 %. Таким образом, полученный вид зависимости в указанных координатах свидетельствует о наличии смешаннодиффузионной кинетики процесса сорбции и однозначно выявить лимитирующую стадию не позволяет.

Рис. 3 – Внутричастичная кинетическая модель адсорбции меди на буром угле

Для описания скорости адсорбции техногенных загрязнителей из водных растворов используется также модель псевдопервого порядка, которая описывается уравнением Лагергрена [5]:

$$\ln(A_{eq} - A_t) = \ln(A_{eq}) - K_1 \cdot t,$$

где A_{eq} – концентрация ионов в твердой фазе при равновесии, мг/г;

K_1 – константа скорости псевдо-первого порядка, мин⁻¹.

Данное уравнение описывает случаи пленочной диффузии, контролирующей скорость адсорбции в течение нескольких первых минут в экспериментах с перемешиванием. Кинетическая кривая в описании модели Лагергрена представлена на рисунке 4.

Рисунок 4 – Кинетическая модель псевдо-первого порядка

Уравнение псевдо-первого порядка можно считать адекватно описывающим закономерности адсорбции на всех этапах сорбции, в том числе и на начальном этапе, когда значительное влияние на процесс оказывает влияние пленочной диффузии.

Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований необходимо отметить следующее:

- модель внутричастичной диффузии удовлетворительно описывает только лишь начальный участок кинетики адсорбции;
- кинетически процесс адсорбции протекает в смешанно-диффузионной области;
- высокий коэффициент R^2 говорит о пригодности модели псевдо-первого порядка для описания кинетических зависимостей адсорбции ионов меди на буром угле Тюльганского месторождения;
- максимальная степень сорбции составляет 32 %, равновесие в системе наступает через 20 минут после начала сорбции.

1. Колесников, В.А. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Механические и физико-химические методы очистки промывных и сточных вод: Учеб. пособие / В.А. Колесников, В.И. Ильин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – 220 с.
2. Климов, Е.С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е.С. Климов, М.В. Бузаева. – Ульяновск, УлГТУ, 2011. – 201 с.
3. Крижановская, О.О. Сорбционные и хроматографические процессы / О.О. Крижановская., Л.А. Синяева., С.И. Карпов., В.Ф. Селеменев., Е.В. Бородин., Ф. Рёсснер. – Воронеж, ВГУ, 2014. – 11 с.
4. Будаева, А.Д. Состав и свойства сорбентов, полученных из окисленных бурых углей Гусиноозерского месторождения / А.Д. Будаева., Е.В. Золтоев. – Байкал, БИП СО РАН, 2012. – 4 с.
5. Корж, Е. А. Моделирование кинетики адсорбции фармацевтических веществ на активных углях / Е.А. Корж., Н.А. Клименко. – Киев, НАН. – 7с.