



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2019-4-76-80>  
УДК 541.183.5:661.184.23

Поступила 04.10.2019  
Received 04.10.2019

## КИНЕТИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОНОВ $Fe^{3+}$ , $Cu^{2+}$ И $Pb^{2+}$ ФИЛЬТРУЮЩИМИ ЗАГРУЗКАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ НА ОСНОВЕ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ШЛАКОВ

А. И. ТЕРАН, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь,  
пр. Независимости, 65. E-mail: [anna-stasevich@mail.ru](mailto:anna-stasevich@mail.ru)

В данной работе изучена кинетика извлечения из водных растворов ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  фильтрующими загрузками, полученными на основе сталеплавильных шлаков. Для оценки механизма и кинетических параметров процесса осаждения применяли формально-кинетический подход, основанный на связи относительной скорости осаждения ( $\alpha$ ) и времени ( $\tau$ ). Из совокупности уравнений выбраны те, которые в заданной области степени завершения процесса давали минимальное значение дисперсии, т. е. описывали процесс в системе на данном этапе с максимальной вероятностью. Выбраны три модели, наиболее соответствующие реальным процессам. Выявлено, что процесс осаждения на начальном этапе лимитирует химическая стадия зародышеобразования (формирование кристаллического осадка), далее – реакции на границе раздела фаз (образование на поверхности зародышей сплошного слоя продуктов реакции), а на заключительной стадии – рост сплошного слоя продуктов реакции.

**Ключевые слова.** Железо (III), медь (II), свинец (II), кинетика, степень очистки.

**Для цитирования.** Теран, А. И. Кинетика извлечения из водных растворов ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  фильтрующими загрузками, полученными на основе сталеплавильных шлаков / А. И. Теран // *Литье и металлургия*. 2019. № 4. С. 76–80. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2019-4-76-80>.

## KINETICS OF EXTRACTION FROM WATER SOLUTIONS OF $Fe^{3+}$ , $Cu^{2+}$ AND $Pb^{2+}$ IONS BY FILTER LOADING, OBTAINED BY BLINDING PLASTERS

A. I. TERAN, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti Ave.  
E-mail: [anna-stasevich@mail.ru](mailto:anna-stasevich@mail.ru)

In this study, we investigated the kinetics of extraction from aqueous solutions of  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  by filter loadings, derived from the steelmaking slags. A formal kinetic approach based on the relationship between the relative deposition rate ( $\alpha$ ) and time ( $\tau$ ) was used to estimate the mechanism and kinetic parameters of the deposition process. From the set of equations are selected those that in a given region of the degree of completion of the process gave the minimum value of the variance, that is, described the process in the system at this stage with the maximum probability. Three models that best correspond to real processes are selected. It was found that the deposition process at the initial stage limits the chemical stage of nucleation (formation of crystalline precipitate), then – the reaction at the interface (formation of a continuous layer of reaction products on the surface of the nuclei), and at the final stage – the growth of a continuous layer of reaction products.

**Keywords.** Iron (III), copper(II), lead (II), kinetics, purification degree.

**For citation.** Teran A. I. Kinetics of extraction from water solutions of  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  ions by filter loading, obtained by blinding plasters. *Foundry production and metallurgy*, 2019, no. 4, pp. 76–80. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2019-4-76-80>.

Интенсивное развитие промышленности приводит к значительному росту различных типов отходов, в частности сталеплавильных шлаков, что характеризуется высокой антропогенной нагрузкой на окружающую среду из-за несовершенства технологических процессов и накопления огромного количества данного класса отходов, что, в свою очередь, делает более сложным обеспечение экологической безопасности прилегающих территорий [1, 2].

С экономической точки зрения сталеплавильные шлаки могут рассматриваться как потенциальное вторичное сырье и составляющих компонентов при производстве строительных материалов: портландцементного клинкера, керамзита, кирпича, асфальтобетона, а также фильтрующих материалов для

очистки сточных вод предприятий машиностроительного профиля при соответствующем технологическом и нормативном обеспечении [2–4].

Внедрение малоотходных технологий стимулирует реализацию мероприятий по охране окружающей среды: выявление ресурсной ценности и полезных свойств металлургических шлаков, обоснование целесообразности их использования в качестве фильтрующих материалов.

Цель данной работы – проведение исследований по определению кинетических параметров при концентрировании индивидуальных катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  фильтрующими загрузками, содержащими сталеплавильные шлаки.

#### Методика проведения эксперимента

Кинетические параметры при концентрировании ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  фильтрующими загрузками определяли следующим образом: к навескам исследуемого материала, помещенного в колбы с притертыми пробками, добавляли по 100 мл растворов, содержащих ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  с концентрациями, приведенными ниже.

Ион	мг/дм <sup>3</sup>	мг-экв/дм <sup>3</sup>
$\text{Fe}^{3+}$	20,0	1,07
$\text{Cu}^{2+}$	20,0	0,625
$\text{Pb}^{2+}$	20,0	0,13

Затем через 5, 10, 20, 60, 120, 180, 180, 360 и 540 мин отбирали аликвоты, в которых определяли остаточное содержание  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  на спектрометре Solar PV 1251С по методикам [5–7], приведенным в сборнике методик выполнения измерений, допущенных к применению в деятельности лабораторий экологического контроля предприятий и организаций Республики Беларусь\*.

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены изотермы концентрирования ( $C$ ) растворов ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  фильтрующей загрузкой, полученной на основе шлака.

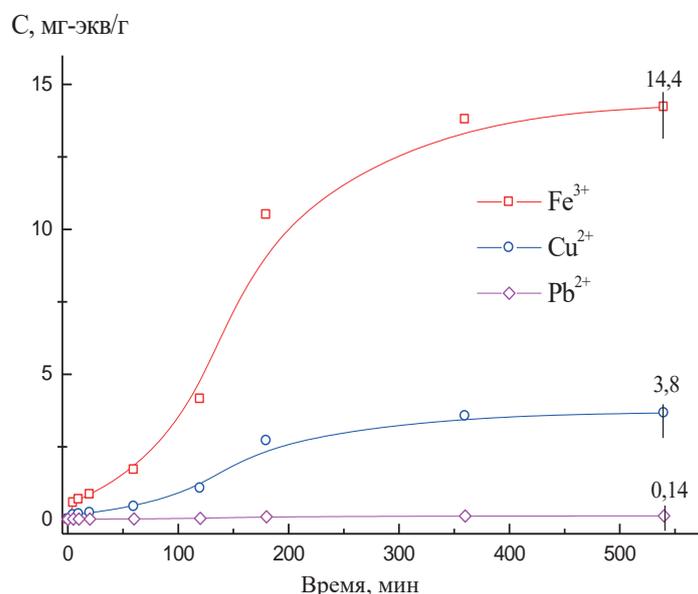


Рис. 1. Изотермы концентрирования ( $C$ ) растворов ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  фильтрующей загрузкой, полученной на основе шлака

Как видно из рисунка, количество осажденных ионов на фильтрующей загрузке в ряду изменяется следующим образом:  $\text{Fe}^{3+} \gg \text{Cu}^{2+} \gg \text{Pb}^{2+}$ , что составляет 14,4; 3,8 и 0,14 мг-экв/г, соответственно различие в сравнении с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  для  $\text{Cu}^{2+}$  – в 3,7 раза, для  $\text{Pb}^{2+}$  –  $\approx$  в 10 раз. Данное обстоятельство обу-

\* Методика № 2.2.16.2 МВИ концентрации железа фотометрическим методом с *o*-фенантролином. Минск, 1997. Ч. 2. С. 205–209.

Методика № 2.2.29.1 МВИ концентрации меди фотометрическим методом с диэтилдитиокарбонатом свинца. Минск, 1997. Ч. 1. С. 203–209.

Методика № 2.1.32.2 МВИ концентрации свинца фотометрическим методом с дитизином. Минск, 1997. Ч. 2. С. 155–158.

словлено, прежде всего, коллоидно-химическим состоянием ионов в водных растворах. В более ранних работах, где изучали параметры извлечения  $Fe^{3+}$  на фоне общего содержания  $500 \text{ мг/дм}^3$  и  $Fe^{3+}$  до  $50\text{--}60 \text{ мг/дм}^3$ , было показано, что при гидролизе разбавленных растворов солей Fe (III) в составе гидроксидных комплексов может находиться от 1 до 50 ионов железа (III). Следовательно, железо (III) находится в предкоагуляционном состоянии и достаточно одного осаждающего иона, чтобы связать сразу несколько ионов железа (III). Поэтому взаимодействие больших количеств кислого раствора  $Fe^{3+}$  с силикатом кальция практически не снижает щелочность сорбента.

При описании процесса осаждения (концентрирования), учитывая его сложный характер, необходимо знание механизма и кинетических характеристик его отдельных стадий. Описание кинетики осаждения на основе формально-кинетического анализа позволяет учесть вклад диффузии и химических реакций, а также определить кинетические параметры.

На рис. 2 представлена зависимость  $F$  от времени осаждения (концентрирования), где  $F = C_R / C_{\max}$ ,  $C_R$  – осаждающая способность материала за определенное время контакта ( $t$ );  $C_{\max}$  – максимальное концентрирование.

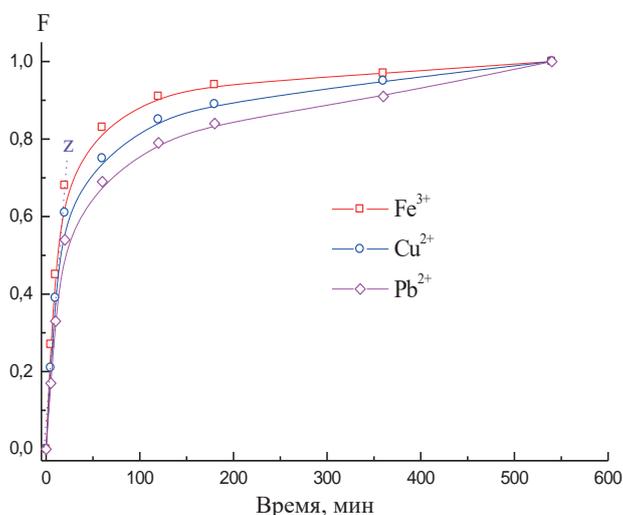


Рис. 2. Кинетическая зависимость степени концентрирования ( $F$ ) от времени контакта растворов ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  с фильтрующей загрузкой, полученной на основе шлака

Для выявления лимитирующей стадии сорбции проанализирована типовая зависимость  $F - t^{0,5}$  (рис. 3).

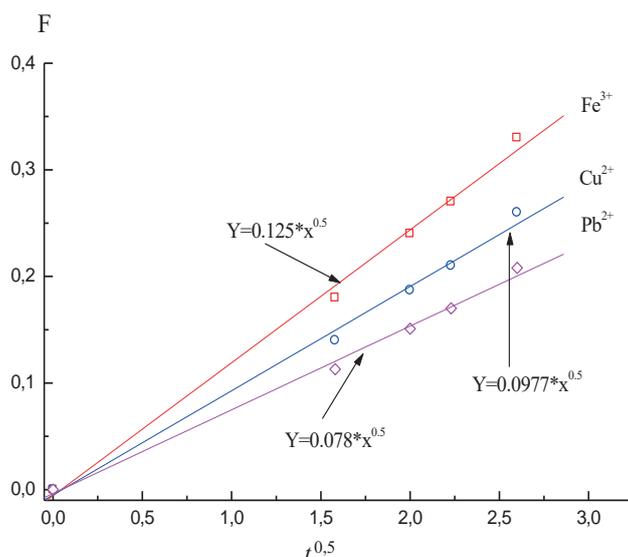


Рис. 3. Зависимость  $F - t^{0,5}$  при концентрировании ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$

При обработке кинетических кривых использовали упрощенные модели, учитывающие, что скорость процесса может контролироваться диффузией либо протеканием химических реакций. Применение формально-кинетического подхода при выборе модели, описывающей экспериментальные кинети-

ческие данные осаждения на основе закономерности  $g(\alpha) = f(\tau)$ , где  $\alpha = 1 - F$ , позволило определить механизм осаждения на отдельных стадиях процесса и кинетические характеристики.

Вид функции  $g(\alpha)$  зависит от механизма процесса и, как правило, заранее неизвестен. Для каждой установленной стадии, соответствующей определенному интервалу  $\alpha$ , выбирали такую функцию  $g(\alpha)$ , соответствующую определенной кинетической модели, которая представляет идеализированное протекание процесса.

В табл. 1 приведены механизмы с соответствующими видами функции  $g(\alpha)$ .

Таблица 1. Возможные механизмы процесса осаждения

Механизм	Вид функции $g(\alpha)$
Трехмерная диффузия	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Диффузия по Гинстлингу-Броунштейну	$[1-2/3 \alpha(1-\alpha)^{2/3}]$
Диффузия по Журавлеву-Темпельману	$[1/(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Реакция на границе раздела фаз	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Зародышеобразование по Авраами-Ерофееву	$-\lg(1-\alpha)^{1/n}$
Зародышеобразование по Прауту-Томпкинсу	$\ln[\alpha(1-\alpha)]^{1/2}$

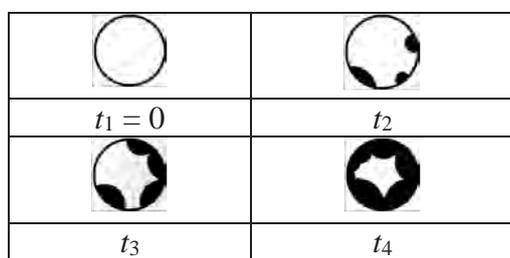


Рис. 4. Схема развития реакционной зоны на разделе фаз

Из совокупности уравнений были выбраны те, которые в заданной области степени завершения процесса давали минимальное значение дисперсии, т. е. описывали процесс в системе на данном этапе с максимальной вероятностью. С учетом области применения были выбраны три модели, наиболее соответствующие реальным процессам. На наш взгляд, было рационально принять во внимание модель формирования осадка (рис. 4).

В данном случае, когда реакция протекает в кинетической области, топохимическую реакцию можно представить как последовательность следующих стадий:

- 1) образование отдельных молекул или элементарных ячеек продукта реакции на поверхности раздела фаз;
- 2) возникновение отдельных зародышей (ядер) фазы продукта реакции (рис. 4,  $t_2$ );
- 3) рост ядер вплоть до их смыкания (рис. 4,  $t_3$ ), образование на поверхности исходного вещества сплошного продукта реакции;
- 4) рост сплошного слоя продукта реакции и поверхности еще непрореагировавшего вещества (рис. 4,  $t_4$ ).

Выявлено, что процесс осаждения на начальном этапе лимитирует химическая стадия зародышеобразования (формирование кристаллического осадка), далее - реакции на границе раздела фаз (образование на поверхности зародышей сплошного слоя продуктов реакции), а на заключительной стадии - рост сплошного слоя продуктов реакции.

Вид кинетических кривых, представленный в координатах  $-\lg \alpha - \tau$ , позволил предположить многостадийный характер протекания процесса (рис. 5). При обработке кинетических кривых использовали упрощенные модели, учитывающие, что скорость процесса может контролироваться диффузией либо протеканием химических реакций.

Таким образом, для всех ионов в интервалах  $\alpha$  от 0,10 до 0,67 процесс описывается уравнением Авраами-Ерофеева:  $g(\alpha) = -\lg(1-\alpha)^{1/n}$ . Значение  $n$ , равное 3, позволяет говорить о замедлении кинетической стадии химического процесса.

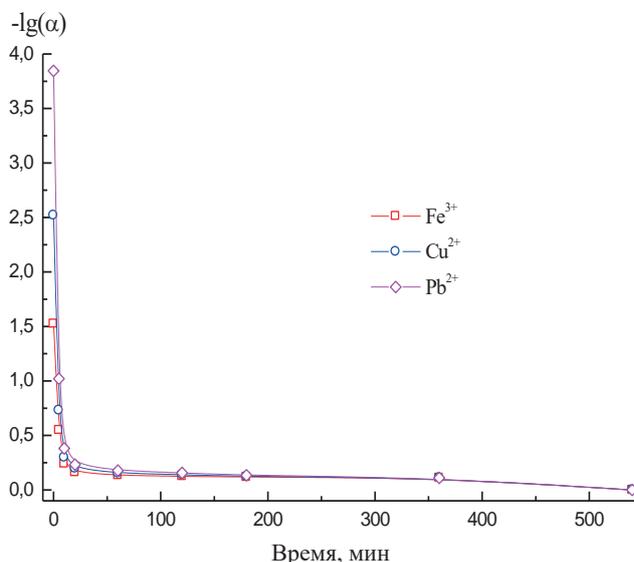


Рис. 5. Зависимость изменения значений функции  $-\lg \alpha$  от времени  $\tau$

В интервалах  $\alpha$  от 0,54 до 0,94 процесс характеризуется реакциями на границе раздела фаз и соответствует уравнению  $1-(1-\alpha)^{1/3}$  и, как отмечалось выше, образованию на поверхности зародышей сплошного слоя продуктов реакции.

В интервале  $\alpha$  от 0,83 до 0,99 процесс обусловлен реакциями на границе раздела фаз по уравнению  $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ , ростом сплошного слоя продуктов реакции.

Значения кинетических характеристик для конкретных ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Кинетические параметры процесса осаждения

Ион	Интервал $\alpha$	Вид функции $g(\alpha)$
$Fe^{3+}$	0,10–0,67	$-lg(1-\alpha)^{1/n}$
	0,67–0,94	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
	0,94–0,99	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
$Cu^{2+}$	0,10–0,61	$-lg(1-\alpha)^{1/n}$
	0,61–0,88	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
	0,88–0,99	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
$Pb^{2+}$	0,10–0,54	$-lg(1-\alpha)^{1/n}$
	0,54–0,83	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
	0,83–0,99	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$

Таким образом, в ходе выполнения исследований установлено, что процесс осаждения на начальном этапе лимитирует химическая стадия зародышеобразования (формирование кристаллического осадка), далее – реакции на границе раздела фаз (образование на поверхности зародышей сплошного слоя продуктов реакции), а на заключительной стадии – рост сплошного слоя продуктов реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ляшко И. И. Логистические принципы разработки стратегии управления вторичными ресурсами // Сб. науч. статей XIII Междунар. науч.-практ. конф. «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов». Харьков: Райдер, 2005. – С. 188–193.
2. Амитан В. Н., Потапова Н. Н. Региональные аспекты управления ресурсосбережением // Менеджер. Вестник ДонГАУ. 2002. С. 115–120.
3. Тимофеева С., Барасов А. и др. Комплексная оценка технологий утилизации осадков сточных вод гальванических производств // Химия и технология воды. 1991. Т. 13, № 1. С. 68–71.
4. Лисичкая И. Н. Утилизация отходов гальванического производства // Водоснабжение и санитарная техника. 1991. № 10. С. 6–7.

#### REFERENCES

1. Ljashko I. I. Logisticheskie principy razrabotki strategii upravlenija vtorichnymi resursami. *Sbornik nauchnyh statej XIII mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii «Jekologija i zdorov'e cheloveka. Ohrana vozdushnogo i vodnogo bassejnov. Utilizacija othodov» = Principles of logistics strategy development for the management of secondary resources. Collection of scientific papers of the XIII international scientific-practical conference "Ecology and human health. Protection of air and water basins. Waste management: Har'kov, Rajder, Publ., 2005, pp.188–193.*
2. Amitan V. N., Potapova N. N. Regional'nye aspekty upravlenija resursosberezheniem. *Menedzher = Manager*, 2002, pp.115–120.
3. Timofeeva S., Barasov I. and others. Kompleksnaja ocenka tehnologij utilizacii osadkov stochnyh vod gal'vanicheskikh proizvodstv. *Himija i tehnologija vody = Chemistry and technology of water*, 1991, no. 1, pp. 68–71.
4. Lisickaja I. N. Utilizacija othodov gal'vanicheskogo proizvodstva. Disposal of galvanic waste. *Vodosnabzhenie i sanitarnaja tehnika = Water supply and sanitary technique*, 1991, no. 10, pp. 6–7.