

На правах рукописи



НГУЕН ЧУНГ ТХУЙ

**КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ НА
ФИЛЬТРУЮЩИХ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иркутск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Научный руководитель: **Яковлева Ариадна Алексеевна**
Доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»

Официальные оппоненты: **Михаленко Ирина Ивановна**
Доктор химических наук, профессор, кафедра физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук ФГБОУ ВО «Российский университет дружбы народов» (РУДН)

Соколовский Павел Викторович
Кандидат технических наук, научный сотрудник; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии наук (ИОХ РАН).

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита диссертации состоится « 15 » июня 2022 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д **24.2.306.04** при Иркутском государственном университете (ИГУ) по адресу: 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430. Тел. 8(3952)52-10-62: e-mail: kurokhtina@chem.isu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИГУ и на сайте Иркутского государственного университета: www.isu.ru

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «_» мая 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 24.2.306.04, канд. хим. наук, доцент



А.А. Курохтина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Наряду с почвами и глиной, пески, благодаря активной поверхности своих частиц, являются естественными барьерами на пути миграции загрязнений в природных экосистемах. В настоящее время изучение сорбционных свойств песков и почв является интенсивно развивающимся разделом физической химии, поскольку процессы фильтрации на подобных минеральных материалах связаны с биосферой Земли. Рассматриваемые вопросы о физико-химии поверхностных процессов и поглотительной способности песков являются важными разделами химии. Сорбционные процессы на песках определяют миграционные способности большинства химических элементов в природе. Понимание и решение данных проблем позволяют не только диагностировать химическое и физическое состояние песков, но также оценивать механизмы процессов, влиять на свойства таких систем. С точки зрения современного экологического состояния окружающей среды важным является зависимость поведения тяжелых металлов и других поллютантов от сорбционных свойств песков. Пески, обладающие определенными поглотительными свойствами, способны задерживать загрязнители, которые попадают в грунтовые и поверхностные воды, и тем самым вовлекаются в малый биологический и большой геологический круговороты. Все это определяет особое внимание к изучению сорбционных свойств песков и актуальность проведенного исследования.

Цель работы – исследование физико-химических закономерностей сорбционных процессов при фильтрации на некоторых песках из Вьетнама и с Юго-Западного побережья Байкала; определение лимитирующих стадий сорбции и выявление значимости диффузии при сорбции загрязняющих веществ на песках; оценка роли песков в обеспечении способности экосистемы к самовосстановлению и сохранению своего стабильного состояния.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

- определение кристаллохимических и некоторых других физико-химических характеристик (таких, как дисперсность, степень неоднородности) исследуемых песков, важных для анализа поверхностных явлений;
- выявление закономерностей адсорбции ионов железа (III) и никеля (II), некоторых индивидуальных ПАВ и моющих средств, а также возможности удерживания эмульсий бензина и смазочного масла на поверхности песков;
- установление влияния температуры процесса и условий фильтрации на поверхностные превращения;
- вычисление основных кинетических величин, характеризующих скорости реакций на поверхности, и энергий активации, распознавание стадийности процессов;
- термодинамическая оценка протекания поверхностных процессов.

При решении поставленных задач проведено всестороннее и комплексное исследование физико-химических закономерностей поверхностных процессов в природных объектах на примере песков из некоторых областей Вьетнама и Прибайкалья в условиях, имитирующих загрязнение песков вредными веществами.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- выявлены закономерности адсорбции ионов железа (III) и никеля (II) на песках и показана корреляционная связь констант уравнения Ленгмюра со свойствами песков;
- определены основные параметры кинетики адсорбции ионов железа (III) и никеля (II), основанные на модели псевдо-первого порядка; найденные величины энергий активации свидетельствуют о значимости диффузионных стадий. Термодинамическая оценка показывает эндотермичность процесса адсорбции с ростом энтропийной составляющей, свидетельствующей о беспорядке адсорбционного пространства. Совокупность этих факторов позволяет идентифицировать ситуацию на поверхности как

сочетание нескольких одновременно протекающих процессов. Такими процессами могут быть разрыв связей в поверхностных слоях кристаллической решетки, образование функциональных групп, внедрение/замещение ионов металлов в ионизированное пространство по типу ионного обмена, взаимодействие ионов с функциональными группами по принципам осаждения (образование труднорастворимых оксидов-гидрооксидов) и комплексообразования. Очевидно, что вклад в суммарную энергетику процесса будут вносить латеральные взаимодействия адсорбирующихся частиц, специфическая конкурентная адсорбция, гидратация ионов и т. п. Предложена схема взаимодействия ионов металла с поверхностными группам;

– получены экспериментальные доказательства, что кварцевые пески из Вьетнама адсорбируют индивидуальные ПАВ по механизму мономолекулярной адсорбции. Впервые полученные коэффициенты уравнения Ленгмюра находятся в корреляционной связи со свойствами песков. Моющие средства пески из Вьетнама практически не адсорбируют. За счет присутствия минералов с разнообразной структурой, обеспечивающей энергетически благоприятный рельеф поверхности, прибайкальские пески адсорбируют значительное количество как индивидуальных ПАВ, так и моющих средств, при этом возможно сочетание молекулярного или мицеллярного механизмов;

– показано, что способность песков к поглощению и удерживанию нефтепродуктов (эмульсий бензина и моторного смазочного масла) индивидуальна и зависит от кристаллохимической структуры и гранулометрической неоднородности песка. При высоком содержании α -кварца вьетнамские пески удерживают от 60-70 % и более нефтяных фракций из эмульсий. При этом проявляется четко выраженная корреляционная связь сорбционных качеств со свойствами тех систем, которые в условиях опытов имитируют загрязнители (ионы металлов, ПАВ и др.). Установленные закономерности приобретают значимый статус как полученные на хорошо охарактеризованных поверхностях, т. е. мономинеральные пески могут рассматриваться как эталоны (модели) сравнения;

– для всех рассмотренных случаев (сорбция ионов металлов, адсорбция ПАВ и моющих средств, поглощение нефтепродуктов) показано, что промывание водой не приводит к восстановлению исходных характеристик песков.

Из полученных результатов следует, что на песках остается значительное количество загрязняющих веществ вне зависимости от условий проведения опытов. Это говорит о том, что роль песков в обеспечении способности экосистемы к самовосстановлению и сохранению своего стабильного состояния велика, пески являются естественными барьерами на пути миграции загрязнений в природных экосистемах.

Теоретическая и практическая значимость. Используемые в работе пески расширяют круг объектов, для которых доказано, что по механизмам поверхностных явлений (адсорбция–десорбция–ионный обмен) они подчиняются классическим представлениям. Однако результаты проведенных исследований дают возможность уточнений и выявления особенностей и деталей механизмов.

Полученные результаты важны для дальнейшего развития и обобщение адсорбционных законов и закономерностей, а также для обогащения теории устойчивости дисперсных систем – тех областей физико-химии поверхности, которые в настоящее время очень активно развиваются, особенно в части, связанной с выбором моделей для количественной обработки результатов эксперимента. Кроме того, они вносят вклад в физико-химические основы экологии.

Изучение удерживающей способности песков по отношению к агрессивным воздействиям позволяет: разрабатывать предложения по оценке негативных воздействий на окружающую среду на основе полученных количественных данных; оценивать масштабы антропогенного воздействия на чистоту водного бассейна, разрабатывать меры

в области охраны природы; формулировать предложения в области управления качеством окружающей среды, связанные с проведением мониторинга и анализом реальной ситуации на объектах; исходя из результатов мониторинга, составлять краткосрочный и отдалённый прогнозы в области защиты окружающей среды.

На основе результатов коллоидно-химических исследований издан лабораторный практикум «Актуальные аспекты преподавания физической химии», используемый в учебном процессе. Создана программа расчета параметров адсорбции (Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021615655).

Методы и методики исследования. При решении поставленных задач в работе были использованы классические физико-химические и коллоидно-химические методы исследования:

- закономерности поверхностных явлений изучены адсорбцией на твёрдых поверхностях в сериях опытов по насыщению поверхности тем или иным поллютантом в статических или динамических условиях. Количественные оценки получены по изменению концентрации рабочих растворов до и после контакта с сорбентом;

- для определения концентрации растворов железа (III) и никеля (II) применен спектрофотометрический метод; для измерения концентрации ПАВ использовали комбинирование 2 методов: метод максимального давления при образовании пузырьков (метод Ребиндера) и кондуктометрический метод; для определения изменения концентрации нефтепродуктов использовали флуориметрический метод;

- для оценки рельефа поверхности использована микроскопия с высоким увеличением;

- для характеристики фазовых составов и минеральных структур образцов использовали рентгеноструктурный анализ;

- для анализа функциональных групп на поверхности песков использовали метод ИК-Фурье спектроскопии.

Теоретические исследования и анализ результатов выполнены с использованием современных научных представлений о кинетике и термодинамике адсорбционного процесса, моделях двойного электрического слоя, теорий фильтрации и ионообменных процессов.

Эксперименты проводили по методикам, установленным ГОСТами: (ГОСТ 29234.3-914; ГОСТ 8.653.3-2016), Федеративными природоохранными нормативными документами (ПНД Ф) (ПНД Ф 14.1.46-96; ПНД Ф 14.1:2.50-96; ПНД Ф 16.1:2.21-98) на современном обеспечении лабораторий ИРНТУ, технопарка ИРНТУ, института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (спектрофотометр ПЭ-5400В ПРОЭКОЛАБ, анализатор Флюорат 02-5М, дифрактометр XRD-7000 X-ray Shimadzu).

Математические расчеты и статистическая обработка экспериментальных данных проведены с помощью прикладных программ Origin 8.5 и Microsoft Excel.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты анализа кристаллографических особенностей, фазового состава и некоторых физико-химических характеристик песков, включая: гранулометрические характеристики (средние размеры зерен и коэффициенты однородности) из ситового анализа, рентгенофазовые анализы, выявленные методом ИК-Фурье спектроскопии функциональные группы на поверхности песков;

2. Результаты исследования термодинамики, равновесия и кинетики процесса адсорбции ионов железа (III), никеля (II) на поверхности песков;

3. Результаты исследования влияния скорости течения на адсорбционную способность ионов никеля (II) из раствора;

4. Результаты исследования адсорбции некоторых нефтепродуктов (бензина и моторного смазочного масла);

5. Результаты исследования механизмов адсорбции и удерживания в слоях песка индивидуальных ПАВ (додецил-, тетрадецил- и гексадецилсульфат натрия, олеат натрия) и моющих средств на примере «Биолан», «Fairgy».

Личный вклад автора. Автор непосредственно участвовал в разработке и проведении экспериментов, анализе и обсуждении результатов. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов исследования с применением сертифицированных приборов по аттестованным («гостированным») методикам. Анализ полученных результатов проведен с позицией общепризнанных теоретических положений. Кроме того, достоверность подтверждается опубликованием результатов в рецензируемых научных журналах.

Материалы диссертации были представлены на 4 международных конференциях, на 11 всероссийских конференциях.

По теме диссертации опубликовано 24 печатных работы, в том числе: 5 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных, рекомендованных ВАК РФ, и в наукометрической базе данных Russian Science Citation Index (RSCI); 1 свидетельство регистрации программы на ЭВМ, 18 печатных материалов и тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях, а также лабораторный практикум.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы из 262 наименований; общий объем 174 страницы машинописного текста, включая 32 таблицы и 84 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту. Показаны научная новизна, степень достоверности результатов, теоретическая и практическая значимость работы.

Первая глава содержит обзор литературных данных современного состояния. В данной главе проанализирована ситуация, связанная с освещением в научной литературе проблем антропогенного воздействия на окружающую среду. Песок, почва, глина и т. д. являются элементами окружающей среды и подвергаются тем же агрессивным воздействиям, что и природа в целом. В современной научной литературе проблемам загрязнения окружающей среды уделяется много внимания, причем все имеющиеся публикации можно условно разделить по нескольким направлениям. Вопросам систематического исследования физико-химических аспектов механизмов поверхностных явлений в природе уделяется пока ещё недостаточно внимания. Вместе с тем, имеется большое число публикаций, в которых песок рассматривается как фильтрующий материал для очистки воды от загрязнений ионами тяжелых металлов, нефтепродуктами, детергентами и различными ПАВ. Анализ опубликованных работ позволяет оценить тему диссертации, связанную с изучением поверхностных явлений на минеральных материалах, как актуальную.

Во **второй главе** рассмотрены методы и методики исследования, включая методы подготовки образцов песков, рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре «XRD-7000 X-ray» и ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре « Cary 600 (FTIR)» для определения состава песков, физико-химические методы и стандартные методики для определения концентрации растворов и др. Исследуемые реактивы соответствуют ГОСТ или ТУ. Одновременно в данной главе охарактеризованы пески как природные системы по своим географическим и геологическим особенностям.

Места отбора образцов песков, отобранные во Вьетнаме и Прибайкалье и ставшие объектами исследования, по результатам которого написана следующая глава, показаны на картах (рис. 1).

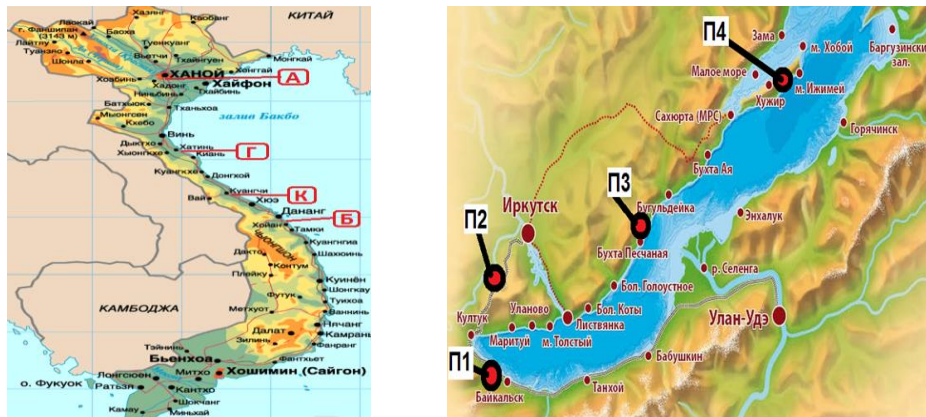


Рисунок 1 – Географические карты и места отбора пробы песков

В третьей главе представлены результаты исследований и их обсуждение.

3.1. Характеристики исследуемых песков. В этом разделе приведены результаты определения кристаллохимических характеристик исследуемых песков (дифрактограммы, кристаллическое строение). Показано, что пески из Вьетнама характеризуются достаточно простой структурой и содержат преимущественно α -кварц или смесь α -кварца и α -корунда, пески из Прибайкалья характеризуются сложной структурой и разнообразием минералов в составе (альбит, анортоклаз, диккит, индиалит, антофиллит) с меньшим содержанием α -кварца. Кроме того, в этом разделе описаны некоторые физико-химические свойства (гранулометрический состав, объёмные массы, средняя теплоёмкость), структура песков (поверхностная структура зерен песков с увеличением 40 и 50 раз) и удельная площадь поверхности.

3.2. Адсорбция ионов металлов

Во втором разделе третьей главы представлены характеристики адсорбции-десорбции песков по отношению к ионам Fe(III) и Ni(II). Характеристики включают изотермы адсорбции (обозначена как A с соответствующей размерностью), кинетические и термодинамические параметры процесса.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции ионов Fe(III) на некоторых песках при температуре 298 К. Для описания изотерм адсорбции использовали уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха.

Показано, что значения предельной адсорбции A_{∞} неодинаковы для рассматриваемых песков и зависят от отношения SiO_2/Al_2O_3 во вьетнамских песках: оно составляет 60.73 в песке А, 8.93 – Б, 8.18 – К. В ходе взаимодействия ионы Fe(III) располагаются на поверхностях, образованных в меру упорядоченными сетками атомных решеток оксидов кремния и алюминия с ярко выраженными ковалентными связями. В байкальском песке П2 Al_2O_3 отсутствует, но присутствует слоистый антофиллит, что сказывается на рельефе поверхности кристаллов, наличии дефектов, дислокаций и других энергетических неоднородностей, обеспечивающих условия притяжения.

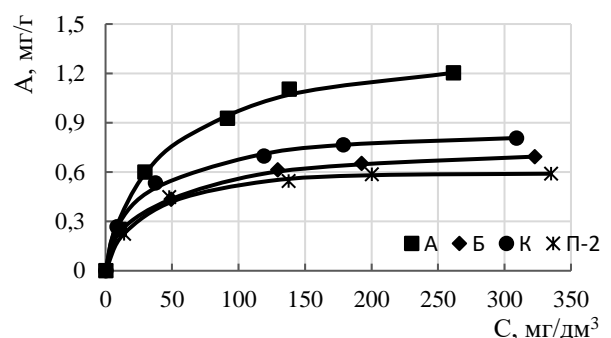


Рисунок 2 – Изотерма адсорбции ионов Fe(III)

На рис. 3 представлена эволюция адсорбции на песках при разных температурах.

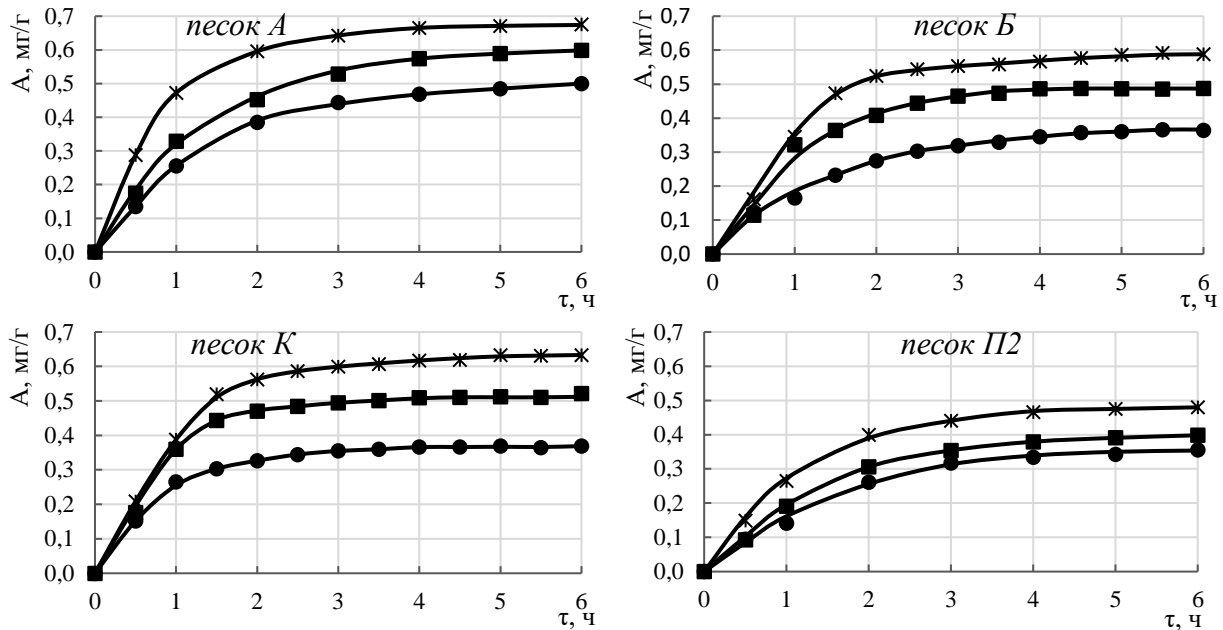


Рисунок 3 – Эволюция адсорбции ионов Fe(III): ● – 288 К; ■ – 298 К; * – 308 К

Для описания кинетических закономерностей рассматривали адсорбцию как процесс, протекающий по псевдо-первому или по псевдо-второму порядку (табл. 1).

Таблица 1 – Кинетические параметры адсорбции ионов Fe(III)

Песок	T, К	A_{∞} , эксп.	псевдо-первый порядок			псевдо-второй порядок			$F_{\text{табл.}}$
			A_{∞}	R^2	F_1	A_{∞}	R^2	F_2	
А	288	0.4998	0.4945	0.9985	0.074	0.7546	0.9883	156.037	2.714
	298	0.5983	0.6534	0.9928	0.2713	0.8533	0.9877	15.6235	2.626
	308	0.6759	0.6159	0.9979	0.0892	0.8263	0.9817	409.9653	2.714
Б	288	0.3454	0.3808	0.9923	0.8577	0.4477	0.9671	6.7163	2.250
	298	0.4860	0.5058	0.9914	1.0742	0.6615	0.9846	13.7360	2.250
	308	0.5663	0.6577	0.9908	0.5784	1.3941	0.9648	59.0695	2.250
К	288	0.3662	0.3590	0.9978	0.8075	0.5092	0.9755	9.4167	2.441
	298	0.5096	0.4975	0.9913	0.4967	0.9082	0.9523	169.9071	2.441
	308	0.6172	0.6692	0.9958	0.5939	1.0935	0.9768	8.7863	2.441
П2	288	0.3556	0.3719	0.9931	0.2696	0.5130	0.9864	5.0788	2.714
	298	0.3983	0.4435	0.9977	0.1635	0.7207	0.9828	15.3807	2.464
	308	0.4799	0.5204	0.9968	0.1468	0.6836	0.9888	83.5189	2.714

Показано, что во всех случаях оптимизации для модели псевдо-первого порядка выполняются условия для R^2 -коэффициентов аппроксимации и значения критерия Фишера: $F_1 < F_{\text{табл.}}$, то есть гипотеза модели первого порядка адекватна.

Поскольку механизм гетерогенных взаимодействий всегда сложен и состоит из отдельных стадий, то вероятно, что в данном случае конкурентные преимущества оказываются у стадии, которую можно трактовать просто: до взаимодействия был свободный ион Fe(III), после взаимодействия возник единый комплекс «посадочная площадка – ион металла». Такая кинетическая трактовка стадии ионного обмена встречается и в литературе.

В табл. 2 приведены константы скорости адсорбции k_1 при разных температурах. Подстановка их в линейную формулу уравнения Аррениуса $\ln k_1 - 1/T$ позволила определить значения кажущихся энергии активации адсорбции E_a .

Невысокие значения энергии активации характерны для процессов,

Таблица 2 – Константа k_1 и энергия активации адсорбции Fe(III)

T, К	Константа k_1 , мин ⁻¹			
	А	Б	К	П2
288	0.0117	0.0147	0.0190	0.0116
298	0.0136	0.0170	0.0198	0.0133
308	0.0165	0.0215	0.0202	0.0152
E_a , кДж/моль	12.5989	14.0601	2.1834	10.0114

протекающих в диффузионной области, что не исключает взаимодействия ионов Fe(III) с ионами кристаллической решетки по типу ионного обмена и говорит о высоких вероятности такого взаимодействия.

Для определения термодинамических параметров проводили серию экспериментов с различной начальной концентрацией при разных температурах (рис. 4).

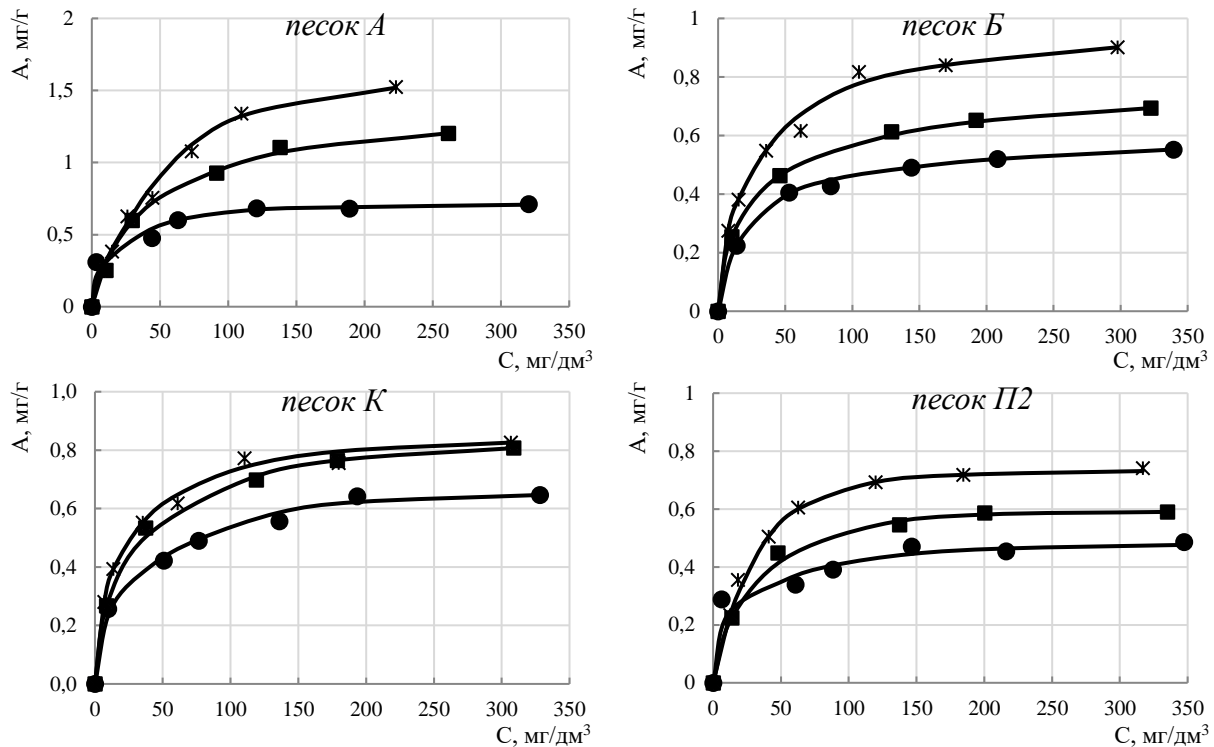


Рисунок 4 – Изотермы адсорбции ионов Fe(III):

● – 288К; ■ – 298К; * – 308К

На основе уравнений изобары и изотермы Вант-Гоффа определены термодинамические параметры адсорбции ионов Fe(III) (табл. 3).

Таблица 3 – Термодинамические параметры адсорбции ионов Fe(III)

	песок А			песок Б			песок К			П2		
	288	298	308	288	298	308	288	298	308	288	298	308
$-\Delta G^0$, кДж/моль	26.255	28.716	32.483	28.482	29.981	31.048	28.866	29.951	31.606	27.310	28.964	32.154
ΔH^0 , кДж/моль	63.658			8.394			10.685			42.700		
ΔS^0 , Дж/(моль·К)	311.440			128.292			137.000			242.203		

Видно, что сорбция ионов железа (III) из солевых растворов имеет эндотермический характер и сопровождается ростом энтропии. Это говорит о том, что во время процесса усиливается хаотичность на границе песок-раствор, идет разупорядочивание поверхностной структуры кристаллической решетки и адсорбционного пространства. Пролслеживается логическая закономерность соответствия термодинамических величин с содержанием кварца в песке.

Полученные соотношения термодинамических величин свидетельствуют о том, что процессы поверхностного взаимодействия не относятся по своему механизму к процессам чисто физической обратимой адсорбции. Положительные значения ΔH^0 для физической адсорбции нехарактерны, в нашем случае изменения энтальпии и энтропии указывают на разрушения связей в поверхностных слоях кристаллических решеток минералов и

возрастающую хаотичность за счет этого. Некоторое время назад авторы, получающие подобное результаты, называли их «парадоксальными», однако в настоящее время такие результаты перестали быть удивляющими. Когда речь идет о поверхностных явлениях на ионизированных поверхностях, примерами которых являются минералы, то адсорбцию, особенно на начальной стадии часто рассматривают как ионообменный процесс. Детально механизм поверхностного процесса для таких случаев можно представить как множество одновременно идущих процессов: разрыв связей кристаллической решетки могут обеспечивать процессы взаимодействия ионов и атомов как растворенного вещества, так и ионов, атомов и молекул растворителя с атомами кристаллической решетки. При этом не могут быть оставленными без внимания гидрофобизация адсорбированных ионов, возникновение водородных связей, проявление сил притяжения (или электростатического отталкивания) латерального характера, высокая способность ионов железа не только к встраиванию в кристаллическую решетку, но и к образованию труднорастворимых оксидов или гидроксидов, склонность к комплексообразованию. В результате такой сложной ситуации экспериментально определенные значения энтропии подчеркивают увеличение беспорядка адсорбционного пространства.

Серию экспериментов по десорбции Fe(III) из песков водой проводили в статическом и динамическом режиме (рис. 5).

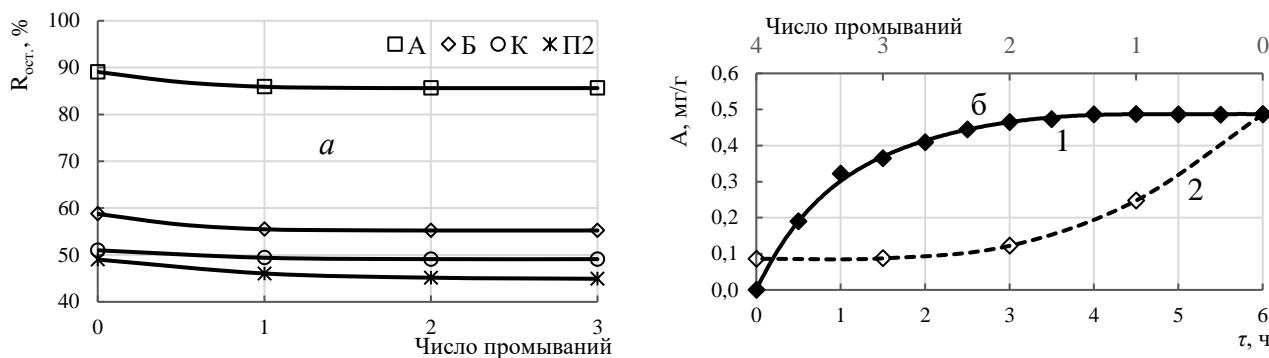


Рисунок 5 – Десорбция ионов Fe(III) при динамических (а) и статических (б) режимах

Содержание ионов Fe(III), выделенных из песков в динамическом режиме, оценивали величиной $R_{ост.}$ (здесь и далее R – эффективность удерживания. Оставшиеся на поверхности ионы Fe(III) оказываются необратимо связанными с песчаными частицами и ответственными за низкий процент извлечения. Присутствие в десорбированном растворе ионов Fe(III) подтверждает идею о наличии электростатического взаимодействия между ионами Fe(III) и активными центрами на поверхности песка.

На рис. 5б кривая «1» соответствует кинетической кривой процесса адсорбции ионов Fe(III) на песке Б, кривая «2» – десорбции. Из кривой десорбции (рис. 5б) видно, что на поверхности песков остается небольшое количество железа, очевидно, из-за вступления ионов железа в обменную реакцию с близкими по свойствам ионами алюминия в кристаллической решетке или какое-либо другое взаимодействие.

Таким образом, оценка адсорбционной возможности песков по отношению к ионам Fe(III) показала, что на адсорбцию ионов Fe(III) влияет много факторов. Эффективность железопоглощения через слой песка достигается при медленном течении и с ростом толщины слоя песка. Процесс адсорбции ионов Fe(III) на поверхности песка происходит самопроизвольно и эндотермически. Исследования показали, что обратимость процесса сорбции ионов Fe(III) на поверхности песков не имеет преимущественный характер. Пески как природные минеральные материалы обладают склонностью накапливать ионы железа на поверхности, очевидно, с последующим встраиванием их в кристаллическую решетку по механизму обмена или замещения.

На рис. 6 представлены кинетические кривые адсорбции ионов Ni(II) при разных температурах.



Рисунок 6 – Кинетические кривые адсорбции ионов Ni(II): ● – 288 К; ■ – 298 К; * – 308 К

В табл. 4 даны рассчитанные значения констант скоростей по выбранным моделям кинетических уравнений. Сравнение результатов показывает, что в большинстве случаев уравнение псевдо-первого порядка в большей мере соответствует экспериментальным данным, поскольку R^2 -коэффициент подтверждает достоверность линейной аппроксимации данных. Использование критерия Фишера для проверки надёжности вывода показало, что для вычисленных значений F_1 модели первого порядка выполняется условие: $F_1 < F_{\text{табл.}}$ во всех случаях.

Таблица 4 - Кинетические параметры процесса адсорбции ионов Ni (II)

Песок	T, K	A_{∞} , эксп.	псевдо-первый порядок			псевдо-второй порядок			$F_{\text{табл.}}$
			A_{∞}	R^2	F_1	A_{∞}	R^2	F_2	
А	288	0.057	0.056	0.997	0.0837	0.064	0.987	24.6557	2.714
	298	0.076	0.078	0.984	2.1432	0.092	0.970	110.2886	2.441
	308	0.081	0.091	0.990	0.5728	0.087	0.937	263.8299	2.714
Б	288	0.043	0.035	0.993	0.2158	0.052	0.969	11.732	2.714
	298	0.062	0.057	0.991	0.3604	0.080	0.982	234.0433	2.441
	308	0.082	0.084	0.992	0.5057	0.087	0.950	146.1393	2.714
К	288	0.063	0.060	0.997	0.0787	0.078	0.9859	23.0325	2.714
	298	0.070	0.063	0.995	1.4021	0.087	0.986	308.6796	2.441
	308	0.085	0.079	0.990	0.5034	0.098	0.983	92.8015	2.714
П2	288	0.057	0.0534	0.995	0.6355	0.090	0.976	8.9885	2.714
	298	0.063	0.0556	0.980	0.3602	0.145	0.945	11.2760	2.441
	308	0.065	0.0602	0.993	0.3136	0.084	0.979	33.0982	2.714

Гипотеза адекватности кинетической модели первого порядка доказана.

Значения констант скорости k_1 модели первого порядка и кажущиеся энергии активации адсорбции E_a представлены в табл. 5.

Как в случае с Fe(III), значения E_a невысоки, что характерно для процессов, лимитируемых диффузионными стадиями. Такая закономерность характерна для процесса обмена между ионами Ni(II) с ионами кристаллической решетки.

Процессы сорбции ионов Ni(II) и ионов Fe(III) на поверхности песков

Таблица 5 – Константа k_1 и энергия активации адсорбции ионов Ni(II)

T, K	Константа k_1 , мин ⁻¹			
	А	Б	Г	К
288	0.021	0.028	0.022	0.020
298	0.025	0.029	0.029	0.021
308	0.029	0.032	0.035	0.025
E_a , кДж/моль	11.723	4.864	16.608	8.002

схожи, невысокие значения экспериментально определенных энергий активации свидетельствуют о лимитирующей стадии диффузионной составляющей в общей картине процесса. Очевидно, эта общность характеризует процессы, протекающие на поверхности твердых минералов. Рассматриваемые процессы не исключают обменных взаимодействий ионов Ni(II) с функциональными группами на поверхности песка.

Для определения термодинамических параметров проводили исследование равновесия адсорбции при разных температурах (рис. 7).

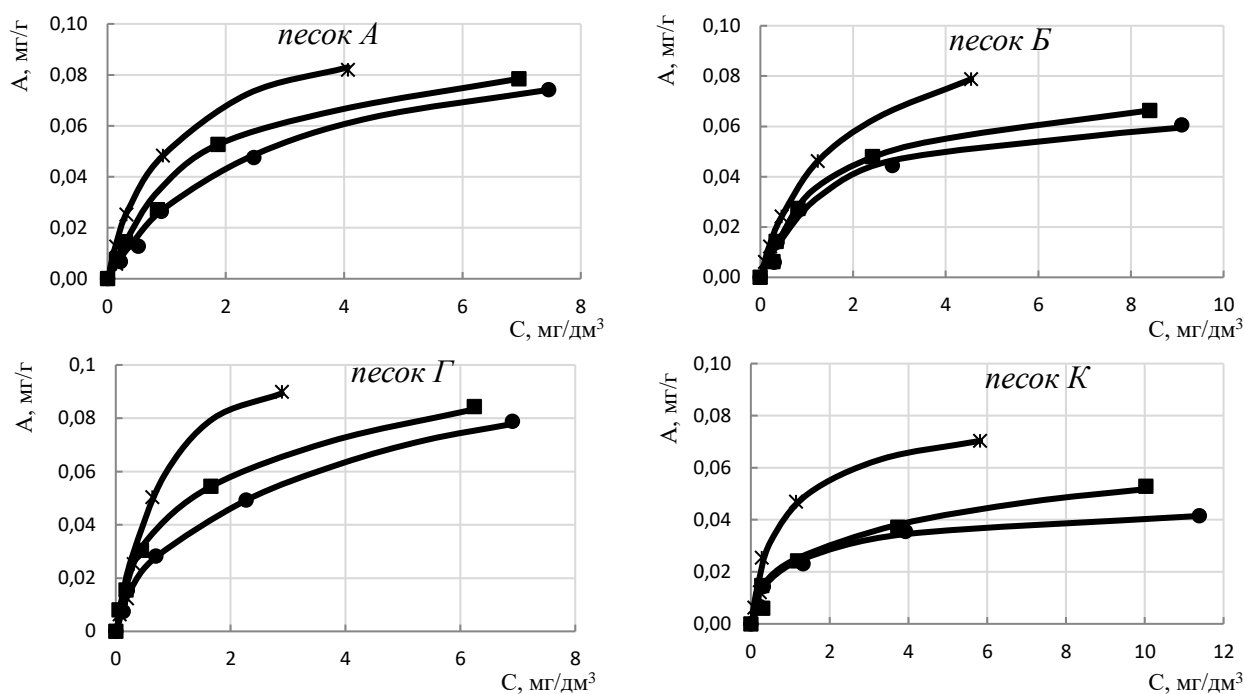


Рисунок 7 – Изотермы адсорбции ионов Ni(II):

● – 288K; ■ – 298K; * – 308K

Результаты расчёта адсорбционного равновесия по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха представлены в табл. 6.

Таблица 6 – Изотермы адсорбции ионов Ni (II)

T, K	песок	Модель Ленгмюр			Модель Фрейндлиха		
		A_{∞} , мг/г	K_L , дм ³ /мг	R^2	K_F , дм ³ /мг	$1/n$	R^2
288	А	0.0918	0.4407	0.9995	0.0239	0.6327	0.9727
	Б	0.0777	0.5241	0.9997	0.0212	0.5550	0.9430
	Г	0.1002	0.6430	0.9991	0.0287	0.6426	0.9543
	К	0.0481	0.9973	0.9683	0.0184	0.4071	0.9056
298	А	0.1060	0.5143	0.9994	0.0293	0.6037	0.9502
	Б	0.0857	0.5342	0.9994	0.0246	0.5686	0.9347
	Г	0.1147	0.8330	0.9907	0.0373	0.5625	0.9447
	К	0.0588	0.8280	0.9944	0.0192	0.5069	0.9262
308	А	0.1108	0.9240	0.9995	0.0471	0.6911	0.9764
	Б	0.0914	0.8132	0.9998	0.0372	0.6876	0.9888
	Г	0.1193	1.0982	0.9999	0.0617	0.7290	0.9891
	К	0.0779	1.2761	0.9996	0.0345	0.5308	0.9437

Данные табл. 6 показывают, что модель мономолекулярной адсорбции Ленгмюра подходит для описания изотермы адсорбции ионов Ni(II) на поверхности песков с высокими коэффициентами достоверности R^2 (коэффициенты приближаются к единице). В различных работах по адсорбции Ni(II) на песках сообщалось, что модель Ленгмюра подходит лучше, чем модель Фрейндлиха.

Из значений K_L при разных температурах и на основе уравнений изобары и изотермы Вант-Гоффа определены термодинамические параметры адсорбции (табл.7).

Таблица 7 – Термодинамические параметры адсорбции ионов Ni(II)

T, K	песок А			песок Б			песок Г			песок К		
	288	298	308	288	298	308	288	298	308	288	298	308
$-\Delta G^0$	33.946	35.508	39.199	34.361	35.602	37.872	34.851	36.702	38.642	35.902	36.688	39.026
ΔH^0	27.487			16.375			19.753			9.348		
ΔS^0	212.655			175.570			189.546			156.220		

В табл. 7 показано, что значения свободной энергии ΔG^0 (кДж/моль) < 0 во всех случаях, а значения энтальпии ΔH^0 (кДж/моль) > 0 , т. е. адсорбция ионов Ni(II) на песках осуществляется самопроизвольно и эндотермически. Полученные положительные значения энтропии ΔS^0 (Дж/(моль·К)) отображают повышение хаотичности на границе песок-раствор во время адсорбции ионов Ni(II). Это согласуется с результатами, известными из литературы.

Влияние скорости фильтрации w на степень извлечения ионов металла R вьетнамскими песками представлено на рис. 8. Увеличение расхода раствора Ni(II) приводит к линейному снижению адсорбционной способности слоя песка в последовательности $A < B < K < Г$. Это указывает, что значимыми факторами в процессе адсорбции ионов Ni(II) являются такие свойства песков как гранулометрия и объемная масса.

Максимальный эффект извлечения ионов Ni(II) из раствора в динамических условиях массообмена может достигать 99% и выше при небольших скоростях истечения раствора.

На рис. 9 представлены результаты промывания песков в серии, когда предшествующее фильтрование с небольшими скоростями обеспечивало насыщение и максимальное заполнение адсорбционных центров на поверхности. После 2–3-кратного промывания ионы Ni(II) выщелачиваются водой незначительно.

Представить механизм происходящего адсорбционного процесса можно следующим образом:

- взаимодействие между функциональными группами ($-\text{OH}$, $\text{SiO}-$, $\text{AlO}-$ и т. д., преимущественно $-\text{OH}$) на поверхности песка и свободными ионами Ni(II) в растворе;
- ионы Ni(II) адсорбируются на поверхности песка под действием электростатического притяжения, а также за счёт дисперсионного и индукционного эффектов;
- еще одна возможность адсорбции – комплексообразование и осаждение ионов никеля на поверхности песка.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что степень удерживания ионов Ni(II) на поверхности песка зависит от скорости фильтрования водного раствора через слой песка и снижается по мере увеличения скорости фильтрации. Эффективность удаления ионов Ni(II) из потока зависит от зернистости песка, степени однородности и кристаллохимических особенностей. Для описания механизма поверхностного процесса необходимо использовать кинетическую модель псевдо-первого порядка. Значения энергии активации сорбции подчеркивают значимость диффузионной составляющей. Полученные термодинамические параметры подтверждают, что процесс сорбции ионов Ni(II) на поверхности песков протекает самопроизвольно и эндотермически. Механизм процесса адсорбции ионов Ni(II), вероятно, включает

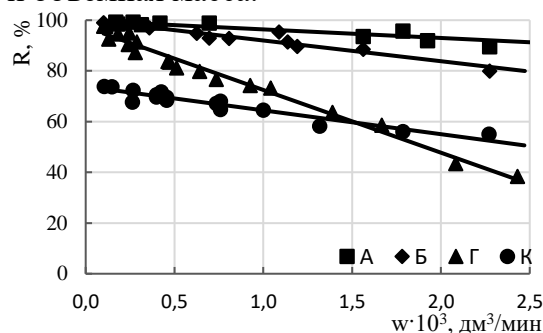


Рисунок 8 – Эффективность удаления ионов Ni(II) в слое песка

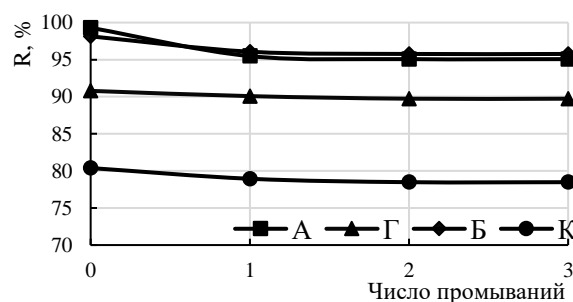


Рисунок 9 – Десорбция ионов Ni(II)

взаимодействие и ионообмен между функциональными группами на поверхности песка и ионами никеля, сопровождается электростатическим взаимодействием и образованием комплексов и осадков на поверхности песка.

3.3. Адсорбция индивидуальных ПАВ песками из Вьетнама

По результатам изменения концентрации растворов ПАВ до и после адсорбции получены изотермы адсорбции (рис. 10).

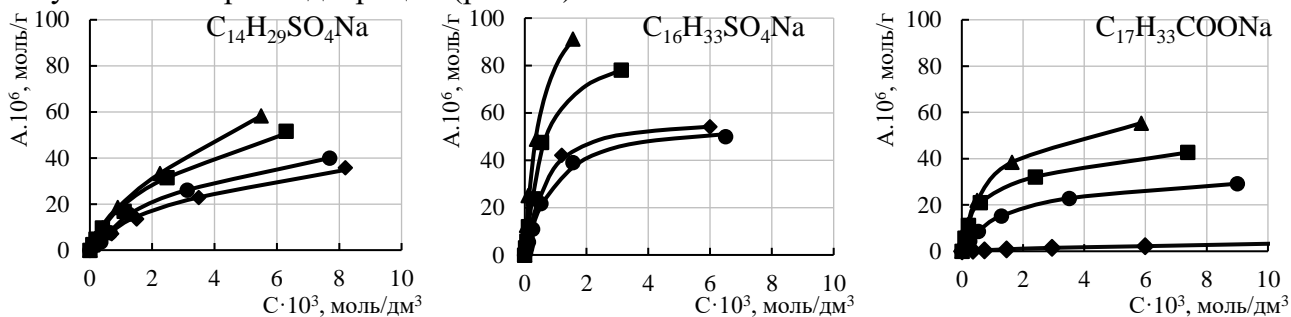


Рисунок 10 – Изотермы адсорбции на песках: ■ – А; ◆ – Б; ▲ – Г; ● – К

Видно, что в рассмотренных диапазонах концентраций, которые находятся вблизи критической концентрации мицеллообразования (ККМ), изученные изотермы адсорбции ПАВ имеют преимущественно Ленгмюровский характер. В некоторых случаях на графиках видны адсорбционные плато, например, для адсорбции гексадецилсульфата натрия на песках Б и К. Изотермы показывают, что в растворе при концентрациях ПАВ меньше ККМ адсорбция увеличивается и достигает определённых пределов при ККМ, то есть адсорбция идёт в пределах монослойного заполнения. После достижения значения ККМ адсорбция резко возрастает вследствие кооперативной самоассоциации молекул и происходит агрегация ПАВ с образованием мицелл, способных модифицировать твёрдые поверхности, приводить к адсорбции агрегатов.

Применением уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для описания и расчета констант изотерм адсорбции показано, что адсорбционный слой близок к мономолекулярной структуре с горизонтальной ориентацией молекул ПАВ относительно поверхности фаз.

Для тетрадецилсульфата натрия и олеата натрия предельная адсорбция по модели Ленгмюра для песков понижается в следующем порядке $\Gamma > A > K > B$. Возможно, соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в песке влияет на рельеф поверхности песка и приводит к особенностям формирования пленки ПАВ. При этом возникает небольшой сбой закономерности для адсорбции гексадецилсульфата натрия на песках. Для гексадецилсульфата натрия адсорбция на поверхности песков имеет разницу для песков Б и К в последовательности предельной величины. В данном случае предельная величина адсорбции отображается в последовательности $\Gamma > A > B > K$. Это возможно вследствие особенного сочетания размеров образующихся мицелл из молекул ПАВ, размера и однородности зерен частиц песков Б и К. Поскольку средний размер частиц песка Б меньше примерно в 2 раза, чем у песка К, то площадь поверхности, и однородность его выше. На наш взгляд, это является причиной большей величины адсорбции у песка Б.

На рис. 11 представлена эволюция адсорбции ПАВ на используемых песках.

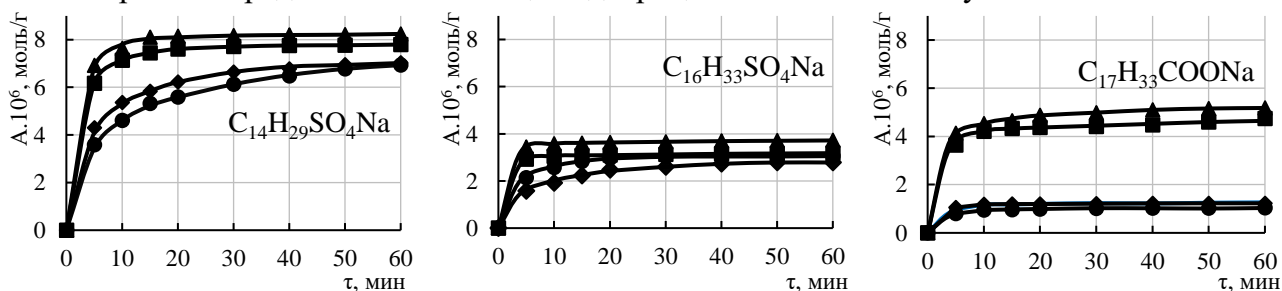


Рисунок 11 – Кинетические кривые адсорбции ПАВ на песках: ■ – А; ◆ – Б; ▲ – Г; ● – К

Для расчета констант скорости использовали модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков (табл. 8).

Таблица 8 – Кинетические параметры адсорбции ПАВ на песках

Песок	$A_{\infty} \cdot 10^6$ эксп., моль/г	Псевдо-первый порядок				Псевдо-второй порядок				$F_{\text{табл.}}$
		k_1 , мин ⁻¹	$A_{\infty} \cdot 10^6$, моль/г	R^2	F_1	k_2 , г/(моль·мин)	$A_{\infty} \cdot 10^6$, моль/г	R^2	F_2	
Тетрадецилсульфат натрия $C_{14}H_{29}SO_4Na$										
А	7.797	0.1045	2.6931	0.9092	3.4213	0.083	8.087	0.983	1.2801	2.441
Б	7.022	0.0800	4.5600	0.9727	4.1121	0.037	7.386	0.997	1.4386	2.441
Г	8.244	0.0970	1.8545	0.7868	4.0995	0.109	8.479	0.963	2.9171	3.655
К	6.932	0.0672	5.2869	0.9754	3.3735	0.026	7.282	0.990	1.7966	2.441
Гексадецилсульфат натрия $C_{16}H_{33}SO_4Na$										
А	3.179	0.0833	0.6590	0.7958	3.2852	0.688	3.181	0.970	1.9058	2.714
Б	2.782	0.0907	2.2341	0.9844	3.2071	0.072	2.988	0.980	2.1965	2.714
Г	3.718	0.0856	0.7159	0.7887	41.8488	0.622	3.726	0.983	2.6844	3.655
К	3.053	0.1544	2.3567	0.9860	4.3834	0.117	3.262	0.986	2.0368	2.441
Олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$										
А	4.747	0.0513	1.5799	0.725	3.0311	0.145	4.724	0.9573	1.7857	2.714
Б	1.226	0.1166	0.3471	0.839	3.3327	0.902	1.254	0.9533	2.3766	2.714
Г	5.182	0.0893	2.3666	0.900	13.5381	0.138	5.234	0.9642	2.9986	3.655
К	1.031	0.0910	0.3912	0.917	3.0530	0.633	1.063	0.9872	1.7359	2.441

Из табл. 8 видно, что коэффициенты R^2 модели псевдо-второго порядка выше, более высокой оказывается и сходимость рассчитанных A_{∞} с экспериментально найденными. Уставлено, что во всех случаях значение критерия Фишера модели второго порядка $F_2 < F_{\text{табл.}}$, то есть гипотеза о модели второго порядка адекватна и может быть принята для описания кинетики адсорбции ПАВ. Такие выводы согласуются с литературными данными. Такой механизм предполагает химическую обменную реакцию на поверхности зерен песка. Вероятнее всего происходит процесс обмена между ионами натрия молекул ПАВ и ионами водорода гидроксильной группы $-OH$ на поверхности песка. Одновременно на адсорбцию ПАВ может влиять поверхностный заряд на поверхности песка: анионногенное ПАВ притягивается к положительно заряженным поверхностям зерен песка.

Влияние высоты слоя песков на удерживание ПАВ представлено на рис. 12.

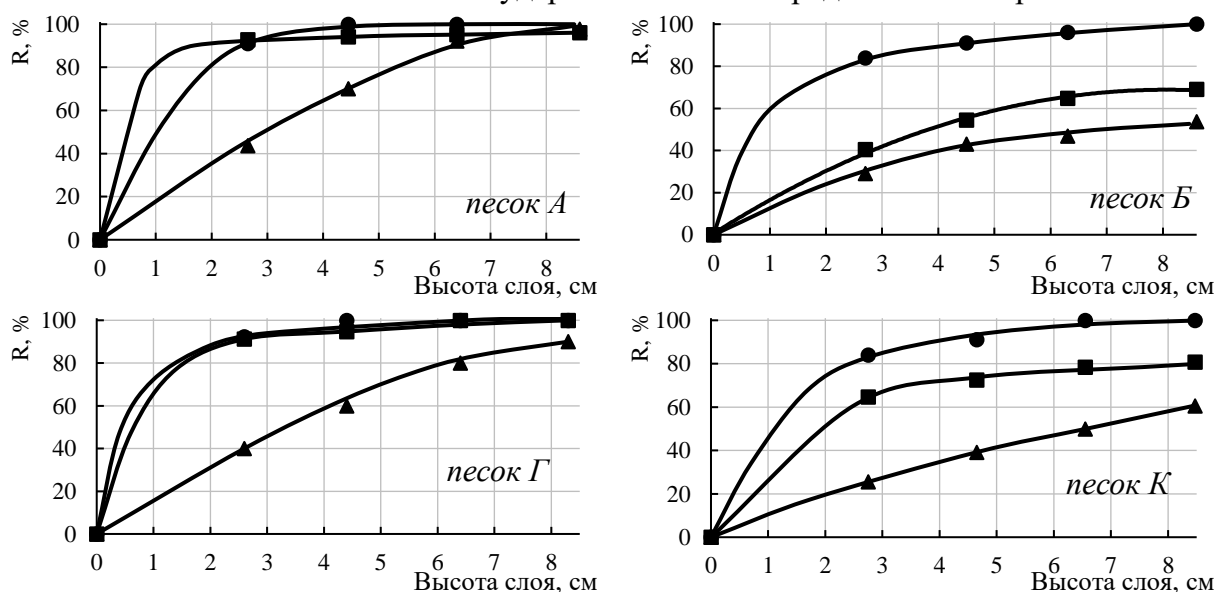


Рисунок 12 – Влияние высоты слоя песка на адсорбцию ПАВ: $C_{14}H_{29}SO_4Na$ – ▲; $C_{16}H_{33}SO_4Na$ – ●; $C_{17}H_{33}COONa$ – ■

Из рис. 12 видно, что во всех случаях эффективность удерживания ПАВ увеличивается с ростом высоты слоя песка. Эффективность повышается заметнее для гексадецилсульфата натрия на песках Б и К; на песках А и Г сопоставима с олеатом натрия. Очевидно, что эффективность удерживания для гексадецилсульфата натрия и олеата натрия на песках А и Г наибольшая. Это связано не только с кристаллической структурой песков, но и гранулометрическими характеристиками их зёрен. Пески А и Г содержат наиболее мелкие частицы с высоким коэффициентом однородности. В большинстве случаев адсорбция тетрадецилсульфата натрия увеличивается с ростом толщины слоя песка. Предельные значения R получаются при высоте слоя 8 см. Это обусловлено тем, что в разбавленных растворах гексадецилсульфата натрия происходит кооперативная самоассоциация, приводящая к агрегации молекул ПАВ с образованием мицелл, способных модифицировать поверхность песков.

На эффективность удерживания ПАВ слоем песка влияет скорость потока через слой песка, которая выражена через гидродинамический критерий Рейнольдса Re (рис. 13).

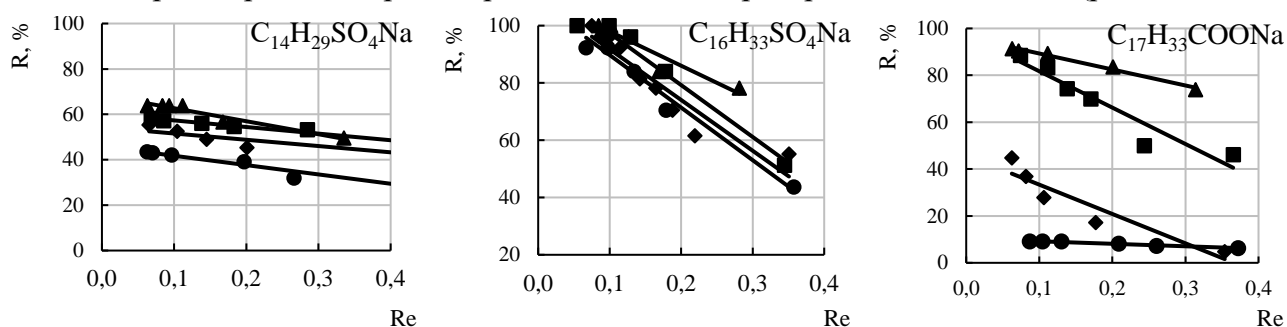


Рисунок 13 – Влияние скорости стока на сорбцию на песках: ■ – А; ◆ – Б; ▲ – Г; ● – К

Эффективность удаления ПАВ из раствора уменьшается с увеличением скорости потока через слой песка. Это очевидно, потому что увеличение скорости протекания сокращает время контакта, т. е. процесс массопереноса протекает неэффективно и сопровождается вымыванием сорбированных молекул ПАВ.

3.4 Адсорбция индивидуальных ПАВ песками из Прибайкалья

Представленные на рис. 14 изотермы адсорбции олеата натрия на песках Юго-Западного Прибайкалья в большинстве своем не соответствуют типичным L-изотермам.

Изотерма по типу мономолекулярной адсорбции, имеющая адсорбционное плато, характеризует только песок П3. Крупные включения этого песка в упаковке дают большие межзёрные пространства, через которые различные стоки должны были бы вымываться без затруднений, однако, очевидно, вначале происходит активное удерживание ПАВ из раствора. Поверхность частиц в силу предрасположенности к адсорбции покрывается молекулярной пленкой ПАВ, а затем удерживающая способность песка исчерпывается. В рассмотренном диапазоне концентраций олеата натрия песок П3 по сравнению с другими песками имеет минимальную величину адсорбции. Насыщенность песка П3 по отношению к олеату натрия можно было бы также связать с мицеллярным механизмом адсорбции, поскольку рассмотренный диапазон концентраций превышает ККМ. Остальные изотермы в рассмотренном диапазоне концентраций раствора демонстрируют возрастающий характер.

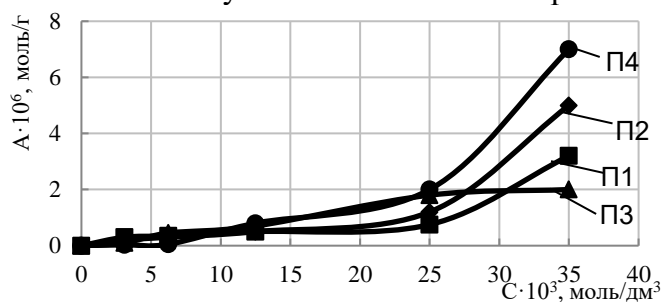


Рисунок 14 – Изотермы адсорбции олеата натрия на песках

предрасположенности к адсорбции покрывается молекулярной пленкой ПАВ, а затем удерживающая способность песка исчерпывается. В рассмотренном диапазоне концентраций олеата натрия песок П3 по сравнению с другими песками имеет минимальную величину адсорбции. Насыщенность песка П3 по отношению к олеату натрия можно было бы также связать с мицеллярным механизмом адсорбции, поскольку рассмотренный диапазон концентраций превышает ККМ. Остальные изотермы в рассмотренном диапазоне концентраций раствора демонстрируют возрастающий характер. Способность поверхности песчаных частиц удерживать ПАВ не достигает предела, очевидно, что они могут удерживать гораздо большее количество ПАВ.

На рис. 15 представлены изотермы адсорбции додецил-, тетрадецил-, и гексадецилсульфата натрия на песках.

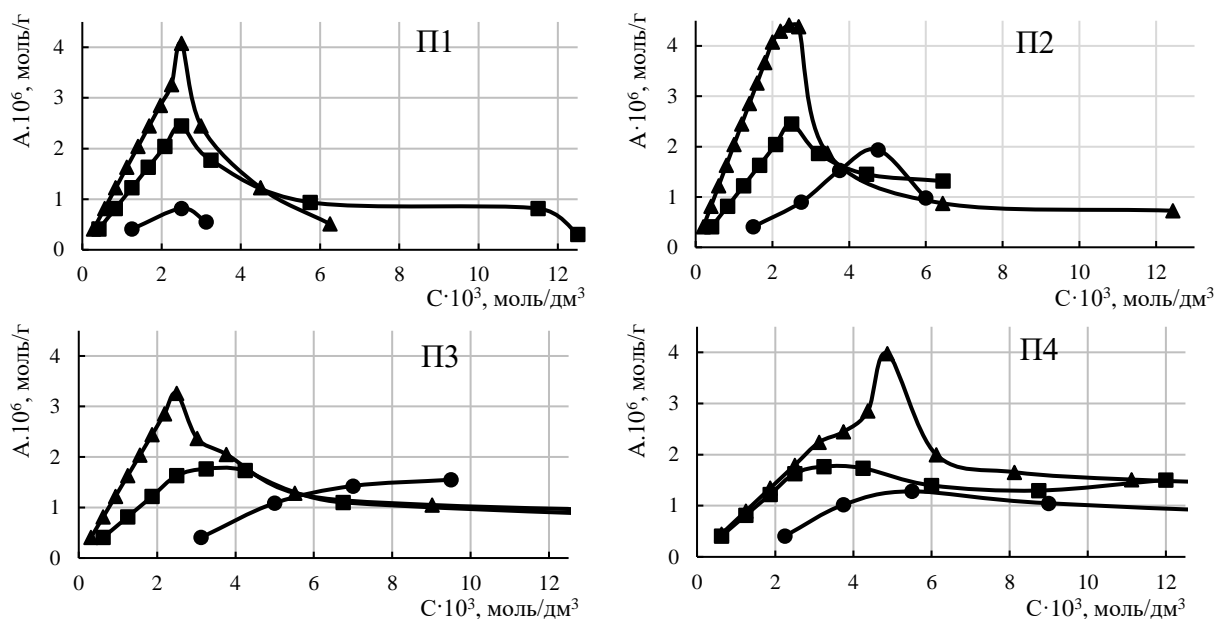


Рисунок 15 – Изотермы адсорбции алкилсульфатов натрия на песках:
 ■ – $C_{12}H_{25}SO_4Na$; ▲ – $C_{14}H_{29}SO_4Na$; ● – $C_{16}H_{33}SO_4Na$

На рис. 15 показано, что все изотермы адсорбции ПАВ имеют весьма своеобразный вид: при небольших концентрациях растворов величины адсорбции растут, хотя и в разной степени, после достижения максимума часто и достаточно резко снижаются. Из полученного обобщения следует, что на всех песках используемые ПАВ ведут себе одинаково. Додецилсульфат натрия адсорбируется по мономолекулярному механизму. Однако монослой на поверхности кристаллов оказывается ненасыщенным и нестабильным. Наоборот, гексадецилсульфат натрия адсорбируется по мицеллярному механизму, но и в этом случае насыщение поверхности частицами ПАВ не происходит. Это обстоятельство достаточно характерно для минеральных адсорбентов со сложным минералогическим составом и неоднородной энергетикой поверхности. Вероятно, сказывается и то, что имея большую молекулярную массу и длинный углеводородный радикал, гексадецилсульфат натрия агрегируется в крупные рыхлые клубки, не экранирующие поверхность и не препятствующие доступу к ней других частиц.

Для тетрадецилсульфата натрия диапазон концентраций оказывается практически соизмеримым, точнее, лишь немного превышающим ККМ. Значения величин адсорбции вопреки известному правилу Траубе для гомологов у тетрадецилсульфата натрия оказываются самыми большими. На наш взгляд, в этом проявляется суммарный эффект, обусловленный различными физическими особенностями, сопровождающими мицеллообразование, и, прежде всего, форм и размеров агрегатов на разных стадиях (в виде зародышей, растущих частиц и сформировавшихся сфер), а также эффекты, связанные с деформированностью адсорбентов, что согласуется с данными других авторов.

3.5 Адсорбция моющих средств

Адсорбция моющих средств песками из Вьетнама. Адсорбцию моющего средства Биолан и Fairy Platinum на песках А, Б, Г и К проводили в динамических и статических режимах. Полученные результаты показали, что изменения поверхностного натяжения и/или удельной электрической проводимости раствора после адсорбции не происходят, т. е. концентрация адсорбата не изменяется в процессе адсорбции.

Адсорбция моющих средств песками из Прибайкалья. На рис. 16 показано, как изменяется концентрация Биолана в фильтратах $C_{\text{фильтр}}$ после прохождения носителя

через слои толщиной 5 см различных песков Юго-Западного Прибайкалья.

В этой серии опытов видна независимость удерживающей способности от зернистости фильтрующего слоя. Пески П1, П3 и П4 с разной степенью дисперсности удерживают моющее средство практически одинаково. Однако, песок П2, близкий по дисперсности с песком П4, показывает количественно иные результаты. Для объяснения, очевидно, необходимо рассматривать минеральный состав песков и отыскивать какие-либо закономерности, связанные с кристаллохимическими особенностями, например, с содержанием α -кварца. В состав альбита входит 68,74 % SiO_2 , а анортотлаз отличается от альбита только тем, что имеет несколько большее содержание оксидов щелочных металлов (Na_2O и K_2O). Суммарное количество минералов с высоким содержанием кварца оказывается близким для песков П1, П3 и П4, т. е. минералогическая схожесть песков очевидна. Отличие песка П2 проявляется не только в уменьшенной сумме SiO_2 -содержащих минералов, но еще и в присутствии 8,75% антофиллита $(\text{Mg,Fe})_7(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$ – силиката со слоистой структурой, для решетки которого характерны бесконечные двойные кремнекислородные цепочки. Алумосиликаты со слоистой структурой характеризуются большей предрасположенностью к адсорбции по сравнению с минералами с решетчатой структурой. Песок П2 за счет присутствия минерала со слоистой структурой, благоприятной для адсорбции анионоактивного ПАВ, способен удерживать большее количество загрязняющего вещества.

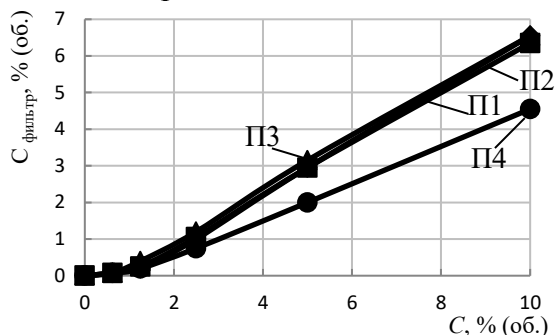


Рисунок 16 – Содержание моющего средства Биолан в фильтрате слоя 5 см

3.6 Характеристика сорбции нефтепродуктов

Сорбция эмульсии бензина. Степень удерживания R бензиновых фракций из эмульсий песками А, Б, Г и К представлена на рис. 17. Предельные значения R едва приближаются к 75 % и в этом отражается, очевидно, особенность исследуемых песков.

По составу бензиновые фракции относятся к линейным углеводородам и производным на основе бензольного кольца, им присуща низкая поляризуемость молекул, поэтому на поверхности зерен песка возникают неоднородные по полярности контакты, в которых диполь-дипольные взаимодействия, очевидно, отсутствуют.

Это отражается в значениях эффективных констант Гамакера, имеющих, например, для твердых фракций нефти в среде толуола и гексана, на порядок меньшие значения по сравнению с константами Гамакера для кварца и корунда в среде воды, которые составляют $3.3 \cdot 10^{-20}$ Дж и $(0.5 \div 1.1) \cdot 10^{-20}$ Дж соответственно.

Из экспериментальных данных следует, что не все составляющие сил притяжения Ван-дер-Ваальса реализуются при фильтрации бензиновых фракций через слой песка. Вполне вероятно, что диполи воды являются конкурентами молекулам углеводородов в процессе поверхностных взаимодействий.

При небольшом слое сорбента низкие значения степени удерживания у песка Б, на наш взгляд, связаны с тем, что почти три четверти массы этого песка составляют частицы размером 0.43 ± 0.02 мм. Высокая однородность и равномерная зернистость данного песка способствуют формированию такого межпористого пространства, когда углеводородные молекулы свободно и быстро перемещаются в объеме эмульсии через сравнительно

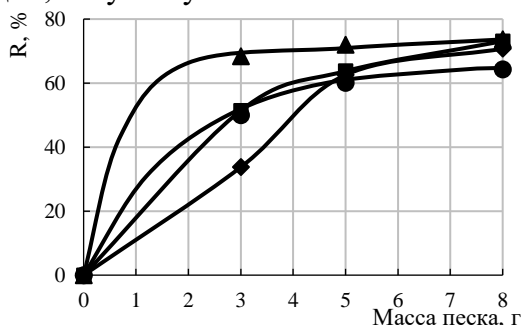


Рисунок 17 – Удерживание бензина песками: ■ – А; ◆ – Б; ▲ – Г; ● – К

небольшой слой, лишь незначительно задерживаясь на поверхности. У песков А и К при такой же высоте слоя показатели степени удерживания R одинаковы при схожих значениях степени однородности, гораздо меньших, чем у песка Б.

Изменение максимальной удерживаемости песков по отношению к бензиновым компонентам симбатно тенденции содержания кварца в песках (рис. 18). Усложнение химического состава минерального сорбента всегда влияет на механизм сорбции. Появление в кристаллической решетке песчаных частиц корунда влияет на прилипание бензиновых пленок к поверхности и на изменение свойств контактных площадок, поскольку этот минерал обладает иными свойствами. Например, неодинаково отношение радиусов катионов алюминия и кремния и аниона кислорода, составляющее 0,415 и 0,387 соответственно, существенно различаются константы Гамакера оксидов по отношению к воде и многие другие свойства. Это влечет различие в энергии адгезионного взаимодействия и, как следствие, изменение удерживающей способности песка. Вместе с тем, изменение количества корунда в пределах 1–1.5 % в песках А и Г приводит к небольшим изменениям показателя степени удерживания, в то время как присутствие 10–11 % корунда в песках Б и К проявляется очень резкими отклонениями. На наш взгляд, это связано с тем, что кроме различий кристаллических решёток значимыми оказываются площади контакта. С повышением размеров частиц (а наиболее это проявляется у песка К) удерживающая способность уменьшается весьма существенно.

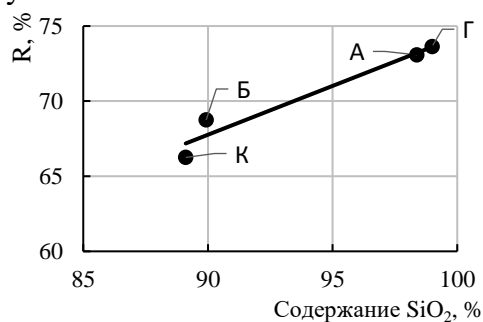


Рисунок 18 – Эффективность удаления бензина песками

Совокупность факторов, определяющих специфику фазовых контактов (крупнозернистость, гранулометрическая и химическая неоднородность), свидетельствует, что песок К по своей способности предохранять нижележащие слои от проникновения нефтепродуктов уступает остальным пескам.

На рис. 19 показано содержание бензина в стоках после фильтрации эмульсий через слои песков из Юго-Западного Прибайкалья толщиной 5 см.

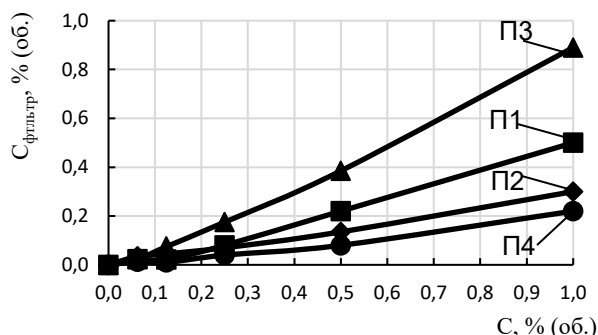


Рисунок 19 – Влияние типа песка

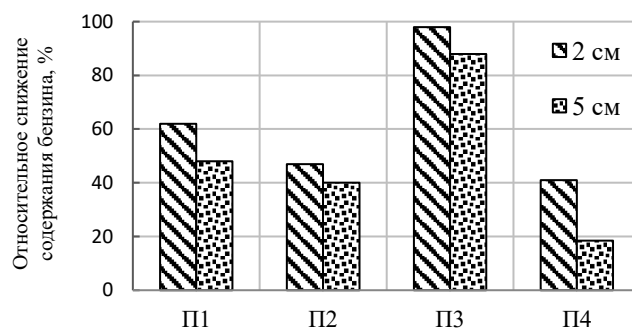


Рисунок 20 – Влияние высоты фильтрующего слоя

При всех исходных концентрациях бензиновых эмульсий проявляется влияние дисперсности барьерного слоя: чем больше размер частиц песка, тем менее выражена его удерживающая способность. Через самый крупнозернистый песок П3 бензиновые эмульсии истекают быстро и с выносом большей части органической фазы (несмотря на сложный рельеф поверхности зерен). Песок П1 дает двукратное снижение концентрации бензина в стоке и характеризуется умеренной поглотительной способностью. Большая часть песков П2 и П4 имеют одинаковый характерный размер зерна и их способности удерживать бензин тоже близки. Имея небольшой размер зерен, эти пески способны удерживать до 70–80% бензина из эмульсии.

Для всех типов песков увеличение толщины фильтрующего слоя от 2 до 5 см приводит к снижению бензина в стоках (рис. 20).

Сорбция эмульсии моторного смазочного масла (МСМ)

Увеличение высоты фильтрующего слоя для всех песков влияет на способность задерживать моторные масла, например, песком Г удерживается более 80% нефтепродуктов уже при высоте слоя около 3 см (рис. 21).

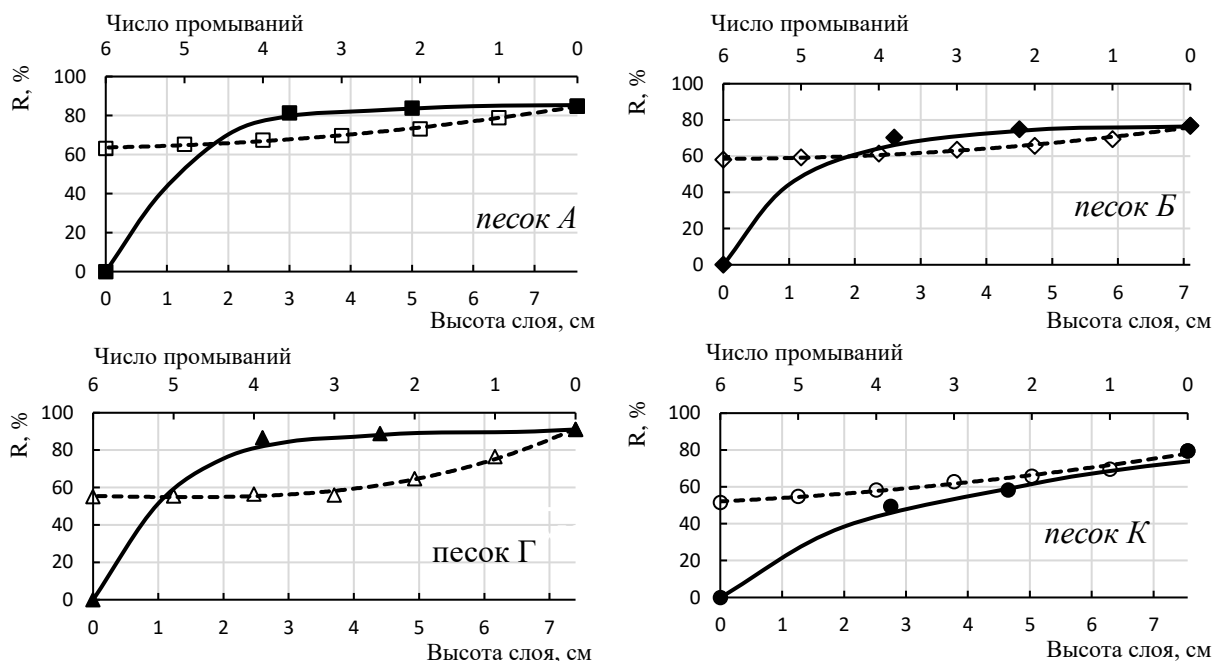


Рисунок 21 – Сорбция (—) и десорбция (----) смазочного масла

Процесс промывания песков в условиях опытов фактически аналогичен таким климатическим изменениям, как дождь, таяние снега и т.п.

Изменение концентрации раствора после адсорбции $\Delta C_{\text{сорб.}}$, остаточная концентрация раствора в слое песка после промывания $\Delta C_{\text{ост.}}$ и удерживающая эффективность песка после промывания $R_{\text{удер.}}$ представлены в табл. 9.

Видно, что десорбционное промывание песков не приводит к восстановлению исходных свойств твердого сорбента, на песках остается достаточное количество МСМ. Кварцевые мелкозернистые пески А и Г хорошо удерживают нефтепродукты и в процессе их промывания. Пески Б и К и в этом случае уступают, после промывания на поверхности остается меньшее количества масла, которое удерживалось песками в прямых экспериментах.

Таблица 9 – Материальный баланс после 6-го промывания (слой ~ 8см)

Песок	$\Delta C_{\text{сорб.}}$, мг/дм ³	$\Delta C_{\text{ост.}}$, мг/дм ³	$R_{\text{удер.}}$, %
А	19.428	14.287	63.168
Б	17.163	13.077	57.314
Г	21.174	12.540	54.618
К	18.057	11.405	51.456

Очевидно, что не только состав песка, но и размер зерен и однородность песков влияют на процессы сорбции-десорбции по отношению к МСМ. Песок К с самым большим размером частиц и высоким содержанием корунда характеризуется наиболее слабой удерживаемостью для МСМ. Крупные частицы песка К, очевидно, имеют такое соотношение выступов и впадин, принимающих на себя функции адсорбционных центров на поверхности, которое не благоприятствует образованию пленок масла, а затем – их удерживанию при промывании.

На наш взгляд, высокие значения адгезионной способности песков А и Г объясняются их минеральным составом, однородностью и мелкозернистостью. В песках Б и К – частицы более крупных размеров и имеют близкие соотношения кварца и корунда.

Очевидно, поэтому их способности к нефтеудерживанию схожи, но ниже по сравнению с тонкозернистыми песками А и Г.

Как известно, МСМ представляют собой смесь базовой основы (63–92% углеводороды C_{21-40}) и присадок (8–37%). Каждый компонент перечисленных добавок и присадок, в свою очередь, по-своему влияет на процессы сорбции и фильтрования. Их способность к поверхностным взаимодействиям на адсорбционных центрах, энергетически неоднородных по гидрофильно-гидрофобному балансу, очевидно, весьма различна, как различен и их вклад в суммарный эффект.

Из анализа ИК-Фурье спектров в табл. 10 приведены области частот поглощения некоторых функциональных групп.

После сорбции моторного масла кроме уширения полосы вокруг 3436 см^{-1} , в диапазоне от 1500 до 2000 см^{-1} возникают новые пики с более высокой интенсивностью органических групп. Кроме того, после сорбции присутствуют слабые пики в диапазонах функциональных групп Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O и Al-O (в $518\text{--}1084\text{ см}^{-1}$ области спектра), которые можно связать с участием органических молекул в поверхностных явлениях.

Таблица 10 – Функциональные группы на поверхности песка

Пики	Функциональная группа
3620 см^{-1} 3436 см^{-1}	Валентные колебания группы –ОН
1084 см^{-1} 796 см^{-1} 778 см^{-1}	Валентные колебания групп Si-O и Al-O
694 см^{-1} 650 см^{-1}	Деформационные колебания групп Si-O и Al-O
1034 см^{-1}	Si-O-Si
518 см^{-1}	Si-O-Al

Поскольку в составе моторного масла находятся в большом количестве ароматические углеводороды, то результаты указывают на возможность специфического взаимодействия π -электронов ароматических колец с активными центрами поверхности песков с образованием π -комплексов. Вероятно, что именно такое взаимодействие вносит весомый вклад в природу явлений на поверхности частиц песка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью изучения физико-химических закономерностей поверхностных процессов рассмотрены вопросы кинетики и термодинамики сорбции на фильтрующих минеральных материалах. Результаты исследований механизмов адсорбции и поглощения загрязняющих веществ на образцах песков из Вьетнама и Юго-Западного Прибайкалья позволили сделать следующие выводы:

1. Получены качественные и количественные оценки сорбционных процессов в условиях, имитирующих такие явления как разливы агрессивных стоков – растворов солей и поверхностно-активных веществ, эмульсий нефтепродуктов. Установлено, что для описания сорбции ионов железа (III) и никеля (II) из водных растворов пригодна модель мономолекулярной адсорбции, например, для песка состава 98,38 % (масс.) SiO_2 , % (масс.) и 1,62 % (масс.) Al_2O_3 (песок А из Вьетнама) уравнения Ленгмюра при 298 К имеют вид:

- для ионов железа (III)	$A = 1.5151 \frac{0.0020 \cdot C}{1 + 0.0020 \cdot C}$	$R^2 = 0.9966$
- для ионов никеля (II)	$A = 0.1016 \frac{0.5143 \cdot C}{1 + 0.5143 \cdot C}$	$R^2 = 0.9994$
$[A] = \text{мг/г}$		

2. Показано, что сорбция ионов железа (III) и никеля (II) из солевых растворов имеет эндотермический характер и сопровождается ростом энтропии, что доказывает разрушение поверхностных слоев кристаллической решетки и разупорядочивание адсорбционного пространства. Анализ кинетических данных свидетельствует, что сорбция ионов металлов характеризуется невысокими значениями энергии активации, в пределах

от 2 до 15 кДж/моль для ионов Fe (III) и от 5 до 16 кДж/моль для ионов Ni (II).

Полученная совокупность термодинамических и кинетических характеристик позволяет рассматривать поверхностный процесс как сочетание химических и диффузионных стадий гетерогенного взаимодействия (ионный обмен, образование труднорастворимых оксидов или гидроксидов, осаждение, электростатическое притяжение, комплексообразование), когда лимитирующими оказываются преимущественно стадии переноса.

3. В динамических условиях эффективность удерживания ионов никеля (II) в слое песка массой 3 г (высота около 3 см) может достигать 98–99%, однако с увеличением скорости потока изменяются гидродинамические условия и режим массообмена на поверхности зерен, что приводит к снижению эффективности извлечения. В темпах такого снижения эффективности извлечения обнаруживается последовательность $A < B < \Gamma < K$, которая при больших скоростях потока меняется $A < B < K < \Gamma$, что связано с особенностями морского песка (высокое содержание α -кварца в сочетании с тонкозернистостью и однородностью) и обеспечивает активность сорбционного процесса вначале, но после насыщения поверхности способность к сорбции снижается, а количество ионов никеля (II) в фильтрате растет.

4. По отношению к индивидуальным поверхностно-активным веществам и моющим средствам получены экспериментальные доказательства, что кварцевые пески из Вьетнама являются фильтрующим материалом относительно индивидуальных ПАВ, однако моющие средства практически не адсорбируют. Адсорбционный слой индивидуальных ПАВ близок к мономолекулярной структуре, коэффициенты уравнения Ленгмюра для таких систем получены впервые.

Для прибайкальских песков показано, что они адсорбируют значительное количество ПАВ, как индивидуальных ПАВ, так и в виде смесей, очевидно, за счет присутствия минералов с разнообразной структурой, обеспечивающей поверхности физически и энергетически благоприятный рельеф. Установлено, что индивидуальные ПАВ удерживаются на поверхности минеральных частиц по молекулярному или мицеллярному механизму адсорбции. Кинетические уравнения имеют вид уравнений псевдо-второго порядка, что соответствует идее образования комплекса «адсорбционный центр-частица ПАВ».

5. Установлено, что способность песков как фильтрующих материалов к поглощению и удерживанию нефтепродуктов – эмульсий бензина и моторного смазочного масла – индивидуальна и зависит от кристаллохимической структуры и от гранулометрической неоднородности песка. У песков с высоким содержанием α -кварца нефтеудерживание всегда выше, кварцевые пески при ~ 0.08 -метровом слое удерживают от 60 – 70 и более % (масс.) бензиновых фракций из водных эмульсий. Пески в виде смеси α -кварца и α -корунда из Вьетнама и полиминеральные пески из Прибайкалья эту закономерность не подтверждают. При высоком содержании α -кварца вьетнамские пески демонстрируют четко выраженную корреляционную связь сорбционных качеств со свойствами тех систем (растворов и эмульсий), которые в условиях опытов использованы для моделирования загрязнителей. Установленные при этом закономерности приобретают значимый статус как полученные на хорошо охарактеризованных поверхностях, т. е. мономинеральные пески могут рассматриваться как эталоны (модели) сравнения.

6. Результаты десорбции показали, что на песках остается значительное количество загрязняющих веществ, т. е. промывание водой не приводит к восстановлению исходных характеристик песков.

Десорбционное промывание песков водой в условиях опытов фактически аналогично дождю, таянию снега, приливам и отливам и другим природным явлениям. Результаты свидетельствуют о способности песков к удерживанию и поглощению загрязняющих

веществ в естественных условиях и об их экобарьерных функциях для нижележащих слоев. Однако концентрирование загрязняющих веществ на поверхности песков способствует также и созданию проблем для окружающей среды, особенно если происходят, и не могут не происходить, процессы постоянного воздействия, такие как испарение, механическое перемешивание под колесами автомашин, под ногами людей и т. п.

Результаты исследований физико-химических закономерностей сорбционных процессов подчёркивают важную роль песков как индикаторов состояния прибрежных зон и их способности к самовосстановлению и самосохранению. Из полученных результатов следует необходимость ведения постоянного мониторинга уровня загрязненности песков прибрежных зон.

Результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Яковлева, А.А. К вопросу о барьерных качествах песков северного и центрального Вьетнама. Сорбция ионов железа (III) / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Российский химический журнал. – 2020. – Т. 64. – № 2. – С. 80-84. DOI: 10.6060/rcj.2020642.12

2. Яковлева, А.А. Характеристика сорбционных процессов на поверхности речных песков с участием ионов железа (III) / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 6. – С. 933-938. DOI: 10.31857/S0044453721060285

3. Яковлева, А.А. Барьерные качества песков Северного и Центрального Вьетнама. Сорбция эмульсии моторного масла / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Российский химический журнал. – 2021. – Т. 65 – № 2 – С. 116-121. DOI: 10.6060/rcj.2021652.10

4. Яковлева, А.А. Адсорбция ПАВ на песках и их роль в экологических барьерах / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Химическая безопасность. – 2021. – Т. 5 – № 1 – С. 237-246. DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19015

5. Яковлева, А.А. Некоторые особенности барьерных качеств песков Юго-Западного Прибайкалья по отношению к типичным экологически агрессивным стокам / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен**, В.Т. До // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2020. – Т. 10. – № 1 (32). – С. 159-168. DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-1-159-168

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

6. Нгуен, Ч.Т. Программа расчета параметров адсорбции / **Ч.Т. Нгуен**, А.А. Яковлева // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021615655 Рос. Федерация; правообладатель: ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»; 2021.

Статьи в других изданиях и материалах конференций:

7. Яковлева, А.А. Пески Вьетнама как объект коллоидно-химических исследований / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Сборник I всерос. НПК «Проблемы земной цивилизации». – Иркутск: ИРНИТУ. – 2018. – С. 22-28.

8. Яковлева, А.А. Современные представления об адсорбции на минеральных адсорбентах / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Молодежный вестник ИрГТУ. – 2019. – Т. 9. – № 3. – С. 98-103.

9. Яковлева, А.А. Пески как экозащитные барьеры / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен**, Е.Б. Дульбеева // Сборник III всерос. НПК с международным участием: «Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг». – Иркутск: ИРНИТУ. – 2019. – С. 16-21.

10. Яковлева, А.А. Закономерности адсорбции тетрадецилсульфата натрия на песках различных типов / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен**, Д.С. Васильченко // Сборник III всерос. НПК с международным участием: «Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг». – Иркутск: ИРНИТУ. – 2019. – С. 217-223.

11. Гудкова О.П. Оценка пригодности некоторых песков при изготовлении сухих барьерных смесей (обзор и постановка задачи) / О.П. Гудкова, А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Сборник IX всерос. НПК с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов». – Иркутск: ИРНИТУ. – 2019. – С. 40-42.

12. Яковлева, А.А. Процессы саморегулирования в песках / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Сборник всерос. конференции «Байкальская наука: идеи, инновации, инвестиции». – Иркутск: ИРНИТУ. – 2019. – С. 304-309.

13. Будько Т.В. Применимость уравнения ленгмюра для характеристики барьерных свойств песков / Т.В. Будько, А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Сборник IX всероссийской НПК с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов». – Иркутск: ИРННТУ. – 2020. – С. 169-172.

14. Нгуен, Ч.Т. Поведение иона Fe (III) на поверхности минеральных частиц в водных суспензиях / **Ч.Т. Нгуен**, А.С. Муравьев, А.А. Яковлева // Сборник IV всерос. научного симпозиума (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». – Иваново-Суздаль: Иван. гос.хим.-технол. ун-т. Иваново. – 2019. – С. 110-112.

15. Яковлева, А.А. О некоторых кинетических моделях сорбции ионов железа (III) на поверхности речного песка из Вьетнама / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен**, Т.Х. Нгуен // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2020. – Т. 1. – № 7. – С. 97-98.

16. Яковлева, А.А. Расчет среднего размера частиц и коэффициента однородности прибрежных песков, основанный на результатах ситового анализа / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Молодежный вестник ИрГТУ. – 2020. – Т. 10. – № 4. – С. 69-75.

17. Яковлева, А.А. Расчет термодинамических параметров сорбции ионов железа (III) на речных песках из Вьетнама / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Сборник IV всерос. НПК с международным участием: «Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг». – Иркутск: ИРННТУ. – 2020. – С. 22-27.

18. Нгуен, Ч.Т. Физико-химические характеристики сорбционного процесса на поверхности песков / **Ч.Т. Нгуен**, А.А. Яковлева // Сборник XXI международной НПК студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск: Томского политех. ун-та. – 2020. – С. 273-274.

19. Яковлева, А.А. Адсорбционные особенности природных песков по отношению к ионам никеля (II) / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Сборник международной НПК «Экология и природопользование». – Ингушетия: Назрань, ООО «КЕП». – 2020. – С. 83-88.

20. Яковлева, А.А. Адсорбция ионов железа (III) на поверхности морского песка / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Сборник всерос. интернет-симпозиума с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалов». – М.: ИФХЭ РАН. – 2020. – С. 224-226.

21. Яковлева, А.А. Адсорбционные характеристики песков и их барьерные способности в защите окружающей среды / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Сборник V всерос. научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». – Иваново: Иван. гос.хим.-технол. ун-т. Иваново. – 2021. – С. 201-203.

22. Нгуен, Ч.Т. Барьерные характеристики песков в защите загрязнения окружающей среды нефтепродуктами / **Ч.Т. Нгуен**, Т.Х. Нгуен, Т.Н. Май // Сборник международной НПК имени профессора В.Я. Баденикова «Современные технологии и научно-технический прогресс». – Ангарск: АнгТУ. – 2021. – С. 264-265.

23. Яковлева, А.А. Характеристики удерживания некоторых ПАВ на поверхности песков / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Сборник V всероссийской НПК с международным участием: «Актуальные проблемы химии, биотехнологии и сферы услуг». – Иркутск: ИРННТУ. – 2021. – С. 24-29.

24. Яковлева, А.А. О разнообразии поверхностных эффектов в условиях агрессивного воздействия на прибрежные пески северного и центрального Вьетнама / А.А. Яковлева, **Ч.Т. Нгуен** // Сборник всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов». – М.: ИФХЭ РАН. – 2021. – С. 273-275.