



УДК 544.726

Влияние температуры на кинетику сорбции формальдегида низкоосновным анионообменником

Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Черникова И.Ю., Лобова Н.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 05.04.2011 г.

Аннотация

В работе рассмотрено влияние температуры на хемосорбцию формальдегида полифункциональным низкоосновным анионообменником. По температурным зависимостям скорости сорбции рассчитана кажущаяся энергия активации процесса и оценена лимитирующая стадия поглощения альдегида исследуемым сорбентом.

Ключевые слова: формальдегид, сорбция, низкоосновный анионообменник, энергия активации процесса

This article considers the effect of temperature on the chemisorption of formaldehyde by polyfunctional weak basic anion-exchange resin. The apparent activation energy of the process is calculated from the temperature dependences of the uptake rate and the limiting stage of aldehyde sorption by the studied sorbent is estimated.

Keywords: formaldehyde, sorption, weak basic anion-exchange resin, the activation energy

Введение

В настоящее время низкоосновные анионообменные смолы чаще всего применяют для деминерализации вод с высокой степенью загрязнения органикой. Ранее показано, что подобного рода сорбенты с первичными и вторичными аминами в качестве функциональных групп также проявляют селективность к извлечению неионизированных карбонильных соединений [1-2], причем поглощение идет по механизму хемосорбции.

Исследования особенностей системы раствор альдегида – низкоосновный анионообменник являются актуальными не только для оптимизации технологического процесса, но и вносят вклад в изучение необменного поглощения органических соединений ионообменными материалами. Следует отметить, что данная система сложна и в настоящий момент еще мало изучена.

Известно, что для представления полной картины механизма поглощения в системе раствор сорбата – фаза сорбента необходимо рассматривать ее при различных условиях, оценка влияния которых позволяет раскрыть особенности равновесия и кинетики всего процесса [3]. Одним из таких факторов является температура.

Целью настоящей работы является установление влияния температуры на кинетику сорбции алифатических альдегидов (на примере формальдегида) из водных растворов низкоосновным анионообменником.

Эксперимент

Влияние температуры на ход кинетических кривых сорбции алифатических альдегидов низкоосновным анионообменником изучалось на примере процесса поглощения первого члена гомологического ряда алифатических альдегидов – формальдегида. В работе использовался анионообменник А 830 с полиаминами низкой основности в качестве функциональных групп.

Исследования кинетики сорбции формальдегида проводили в статических условиях. Модельный раствор сорбата с концентрацией $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ помещали в колбу с ионообменником и встряхивали в термостате до установления равновесия в исследуемой системе. По данным эксперимента строились зависимости F - τ , где $F = Q_{\tau}/Q_{\max}$ – степень завершенности процесса, Q_{τ} – емкость сорбента по альдегиду в момент времени τ , ммоль/г; Q_{\max} – емкость сорбента по альдегиду в состоянии равновесия, ммоль/г; τ – время эксперимента, мин. Далее по этим кинетическим зависимостям оценивалось влияние температуры (297, 317 и 337 ± 2 К) на процесс поглощения альдегида.

Обсуждение результатов

В данной работе установлено влияние температурного фактора на ход кинетических кривых сорбции формальдегида (рис.1). Отмечено, что емкость анионообменника зависит от условий проведения эксперимента. Селективность к сорбату возрастает с ростом температуры. Кроме того, наблюдается изменение угла наклона зависимости F - τ при различных температурах, что характеризует увеличение скорости сорбции.

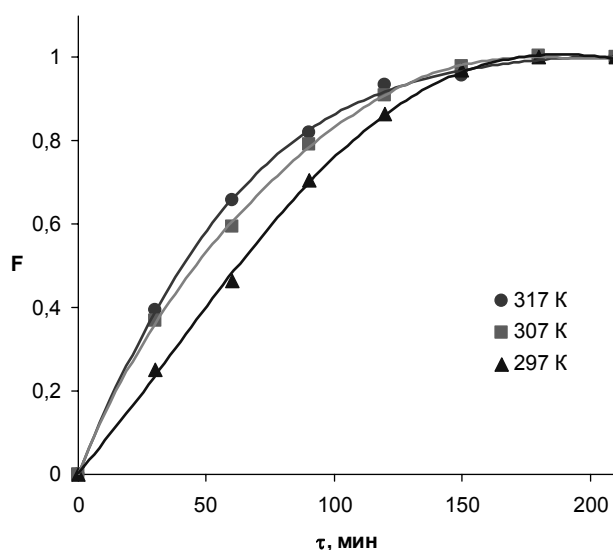


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции формальдегида при различных температурах

Однако, как видно из кинетических зависимостей, нельзя говорить о значительном вкладе рассматриваемого фактора в изменении скорости установления равновесия. Даже при увеличении температуры на 40 К процесс ускоряется незначительно. Незначительное влияние температуры на скорость сорбции указывает на преобладание диффузионного механизма [4], а не химической реакции.

Для установления лимитирующей стадии поглощения альдегида в работе также рассчитана энергия активации процесса [5]. Для этого данные эксперимента представлялись в виде графической зависимости, описываемой уравнением:

$$-\ln(1-F) = B + Z \cdot \tau, \quad (1)$$

где Z – кажущаяся константа скорости процесса сорбции, B – свободный член уравнения, соответствующий участку, отсекаемому на оси ординат.

Кажущиеся константы скорости процесса сорбции формальдегида при различных температурах определялись как тангенс угла наклона полученных зависимостей. Зная эти величины, можно рассчитать кажущуюся энергию активации сорбции по уравнению Аррениуса:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (2)$$

где k – константа скорости химической реакции при температуре T , A – стерический множитель, показывающий долю наиболее эффективных (приводящих к взаимодействию) столкновений молекул реагирующих веществ, E_a – энергия активации процесса, зависящая от природы взаимодействующих объектов (это та избыточная энергия, которой должны обладать частицы реагирующих веществ, чтобы между ними произошло взаимодействие) [6].

В логарифмической форме уравнение Аррениуса приобретает вид:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT, \quad (3)$$

Как следует из (3), график зависимости константы скорости от температуры в координатах $\ln k - 1/T$ представляет собой прямую линию, отсекающую на ординате отрезок, равный $\ln A$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс позволяет определить энергию активации: $\operatorname{tg} \alpha = -E_a/R$.

Подставив константы скорости процесса сорбции формальдегида, найденные по температурным зависимостям, можно вычислить кажущуюся энергию активации процесса сорбции (E_a^*). Расчеты показали, что кажущаяся энергия активации составила 7.8 кДж/моль.

Известно, что энергия активации диффузионных процессов обычно находится в диапазоне 10-40 кДж/моль. Причем внешнедиффузионная кинетика реализуется при $E_a < 20$ кДж/моль, а внутридиффузионная при $E_a = 20-40$ кДж/моль [7]. Таким образом, можно говорить о преобладающем влиянии внешней диффузии сорбата на скорость всего процесса поглощения изучаемого альдегида.

Заключение

Установлено незначительное влияние температуры на скорость сорбции формальдегида низкоосновным анионообменником А 830. Значение кажущейся энергии активации поглощения альдегида, рассчитанное по температурным зависимостям, указывает на внешнедиффузионный механизм изучаемого процесса.

Кроме того, в ходе проведенной работы установлена зависимость емкости сорбента по формальдегиду от температуры раствора. Для технологии сорбционного

извлечения карбонильных соединений будет эффективным применение режимов с повышенной температурой, ограниченной, однако, рабочей температурой сорбента.

Список литературы

1. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. и др. Хемосорбция этанала слабоосновным анионообменником // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2006. — Т. 6, вып. 6, ч. 2. - С. 1040-1044.
2. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Сорбция метанала низкоосновным анионообменником // Журн. физической химии. — 2010. — Т. 84, № 8. - С. 1555-1560.
3. Гельферих Ф. Иониты : Основы ионного обмена — М. : Изд-во Инстр. лит-ры, 1962. — 490 с.
4. Самсонов Г.В. Ионный обмен. Сорбция органических веществ — Л.: Наука, 1969. — 335 с.
5. Лейкин Ю.А., Халед А.М. Исследование кинетики сорбции Hg^{2+} из растворов, содержащих эффективные комплексообразователи // Журн. прикл. химии - 1979, Т. 52, Вып. 5, С. 1000-1003.
6. Стромберг А.Г. Физическая химия : Учебник для студ. вузов, обуч. по хим. специальностям. — М. : Высш. шк., 2003. — 527 с.
7. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская. — М. : Химия, 1976. — 207 с.

Воронюк Ираида Владимировна – ассистент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Елисеева Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

Черникова Ирина Юрьевна – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Лобова Надежда Александровна – студентка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Voronyuk Iraida V. – Assistant, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: chem.vrn@mail.ru

Eliseeva Tatiana V. – Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Chernikova Irina Yu. – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Lobova Nadezhda A. – student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh