



УДК 541.183

Исследование кинетики совместной сорбции ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4п-2

Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л.

Тюменский государственный архитектурно-строительный университет, Тюмень

Поступила в редакцию 11.11.2010 г.

Аннотация

Исследованы закономерности кинетики совместной сорбции ионов меди, бария и иттрия на катионите КБ-4п-2 в водородной и аммонийной форме. На основании результатов опытов с прерыванием, отсутствием влияния концентрации исходных растворов и скорости вращения мешалки на скорость обмена установлен внутридиффузионный характер кинетики. По полученным результатам рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии и энергии активации суммарного процесса.

Ключевые слова: кинетика сорбции, совместная сорбция ионов, энергия активации, коэффициенты взаимодиффузии

Regularities of kinetics joint sorption of copper, barium and yttrium ions on the cation(-exchange) resin Cb-4P-2 in hydrogen and in ammonium forms was researched. Relying on the results of experiments with interruption, lack of influence of initial solutions and velocity of mixer's rotation on exchange rate pore-diffusion kinetics character is established. By the results received coefficients of mutual diffusion and activation energy of summery process are calculated.

Keywords: kinetics of sorption, joint sorption of ions reaction constant, mutual diffusion, activation energy

Введение

Характерная для современной теории ионного обмена тенденция к изучению все более сложных ионообменных явлений и систем находит отражение в проявляющемся в последнее время интересе к кинетике многоионного обмена. Многофакторность последнего и усложненность конкуренции между его факторами возрастает пропорционально числу участвующих в обмене компонентов. Особый интерес представляют системы, когда в растворе есть, по крайней мере, еще один конкурирующий сорбируемый ион.

Для рассмотрения процессов совместной сорбции ионов целесообразно использовать комплексообразующие иониты, обладающие большим сродством к поливалентным и тяжелым металлам. Такими катионитами являются карбоксильные. Карбоксильный катионит КБ-4п-2 в своей структуре содержит одну ионогенную группу – карбоксильную группу COOH.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики совместной сорбции ионов иттрия, бария и меди на карбоксильном катионите КБ-4п-2, установление механизма кинетики сорбции, расчет коэффициентов взаимодиффузии и энергии активации суммарного процесса.

Эксперимент

Карбоксильный катионит КБ-4п-2 имеет гелевую структуру и содержит одну фиксированную карбоксильную группу. Близкое расположение карбоксильных групп в структуре катионита объясняет высокую селективность по отношению к поливалентным ионам металлов. Обменная емкость составляет 9,5 мг-экв/г. Радиус зерна r и удельная поверхность $S_{уд}$, измеренные методом оптической микроскопии [1], составляют $\sim 0,25 - 0,5$ мм и $70 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

При исследовании кинетики ионного обмена использовался метод ограниченного объема и установка, включающая в себя термостат и реактор с мешалкой вместимостью 1 литр. В реактор помещали заранее приготовленный раствор в количестве 1 л с концентрацией компонентов 0,2 моль/л. При постоянной крупности зерен набухших ионитов в опытах менялась температура, $^{\circ}\text{C}$: 250, 450, 600. В раствор помещался 1г набухшей смолы. Анализ всех растворов на содержание элементов проводился трилонометрическим титрованием, как и в работе [2]. Объем отобранных проб за время опыта не превышал 2% от общего.

Обсуждение результатов

Установление механизма кинетики сорбции является сложной задачей и требует учета всех факторов влияющих на скорость обмена (размера зерен ионита, скорости перемешивания, температуры и т.д.). Надежные сведения о механизме диффузии дает метод прерывания или “кинетической памяти”. На рис.1 представлены кинетические кривые ионов меди, бария и иттрия в опытах с прерыванием.

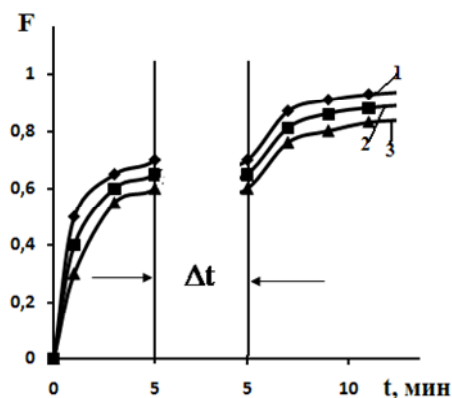


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов меди (1) бария (2) и иттрия (3) из 0,2 М азотнокислых растворов катионитом КБ-4п-2 при их совместном присутствии в опытах с прерыванием контакта фаз $\Delta t=20$ мин

В случае диффузии в геле градиенты концентрации в зерне выравниваются в течение времени прерывания контакта ионита и раствора, то есть, когда обмена ионами нет. Поэтому после возобновления контакта скорость обмена оказывается большей по сравнению со скоростью, которая была до прерывания. Возрастание скорости, таким образом, служит доказательством внутридиффузионной кинетики. Это хорошо видно на рис.1.

Внутридиффузионный характер кинетики подтверждается также отсутствием влияния на скорость сорбции ионов изменения скорости вращения мешалки реактора в пределах от 50 до 500 об/мин. Время, необходимое для достижения определенной степени завершенности процесса ионного обмена, пропорционально квадрату радиуса зерна ионита [3]. Последнее является характерным признаком внутридиффузионной (гелевой) кинетики. С уменьшением диаметра частиц ионита скорость процесса возрастает. Это объясняется тем, что ионы исследованных металлов распределены в массе зерна неравномерно. На поверхности катионит полностью переходит в форму сорбированного металла, а в объеме зерна существует диффузионное распределение ионов с градиентом концентрации по радиусу зерна. По мере уменьшения размера зерен катионита происходит все более полный обмен. Кроме того, скорость обмена ионов иттрия обратно пропорциональна квадрату радиуса зерна. Таким образом, несколькими независимыми методами установлено, что скорость определяющей стадией сорбции является гелевая диффузия.

Обработка первичных кинетических кривых проводилась с использованием уравнения Бойда-Адамсона для внутридиффузионной кинетики[4,5]:

$$F = \theta_t / \theta_\infty = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot t}{r^2}\right)$$

где θ_t и θ_∞ - соответственно степень насыщения ионита через t секунд и бесконечное время; F – степень обмена или степень достижения равновесия; D – коэффициент диффузии (взаимодиффузии), $\text{см}^2/\text{с}$; r – радиус зерна ионита, мм ; t –

время, с ; n – ряд целых чисел 1,2,3,4,5...; $F = \frac{D \cdot p^2 \cdot t}{r^2} = Bt$ - безразмерный параметр

или критерий гомохронности Фурье. Значения параметров Bt для различных F табулированы.

На рис. 2 представлены кинетические кривые ионов меди, бария и иттрия при их совместном присутствии. Прямолинейный характер зависимости Bt от t для исследованных ионов указывает на то, что приведенное выше уравнение хорошо описывает экспериментальные данные.

Коэффициенты диффузии после определения значения Bt для определенного F рассчитывались по уравнению:

$$F = \frac{\bar{D} \cdot p^2 \cdot t}{r^2}$$

или

$$\bar{D} = (Bt \cdot r^2) / (p^2 \cdot t)$$

Энергия активации суммарного диффузионного процесса определялась из зависимости $\ln \bar{D} = f(1/t)$ путем графического решения уравнения

$$\bar{D} = \bar{D}_0 \exp(-\Delta E/RT)$$

или

$$\lg \bar{D} = \lg \bar{D}_0 - \Delta E/RT$$

которое является уравнением прямой линии, с применением метода наименьших квадратов.

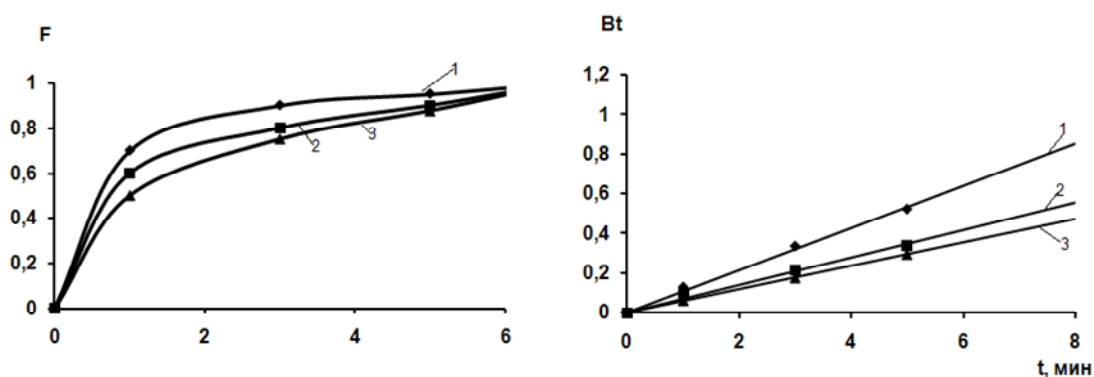


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов меди (1) бария (2) и иттрия (3) из 0,1 М азотнокислых растворов катионитом КБ-4п-2 при их совместном присутствии

Приведенные в литературе различные варианты интерпретации наблюдаемого в трехкомпонентной неравновесной системе кинетического эффекта объединяют то, что называемые причины связаны с проявлением регулирующего воздействия электрического поля внутри ионита при определенных соотношениях между коэффициентами внутренней диффузии трех сорбируемых и десорбируемого ионов, т.е. исходя из законов внутридиффузионной кинетики.

Высокая скорость обмена на катионите КБ-4п-2 объясняется ее высокой пористостью, обеспечивающей малое диффузионное сопротивление потоку ионов в зерне ионита, особенно в начальный момент. Повышение температуры увеличивает скорость сорбции ионов. На основании кинетических данных вычислены коэффициенты диффузии при их совместном присутствии при различных температурах. Коэффициенты диффузии обобщены в таблицу.

Таблица. Значение коэффициентов диффузии и энергии активации диффузионного процесса при сорбции Ba^{2+} , Cu^{2+} , Y^{3+} из 0,1 М растворов $Ba(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Y(NO_3)_3$ катионитом КБ-4п-2 при их совместном присутствии

Сорбируемый элемент	Форма	Значение $D \cdot 10^7$, cm^2/c при температуре $^{\circ}C$			ΔE кДж/моль
		25	45	60	
Иттрий	H^+	2,61	3,12	3,84	2,13
	NH_4^+	5,31	6,46	8,17	7,56
Барий	H^+	5,92	6,45	6,84	5,56
	NH_4^+	5,31	7,41	11,40	11,75
медь	H^+	6,46	7,45	8,20	6,81
	NH_4^+	5,92	8,20	13,11	15,02

На скорость диффузии ионов металла в катионите оказывают влияние такие факторы, как радиус гидратированного иона, его заряд и подвижность. Если ионы

отличаются незначительно, то скорость их перемещения в фазе катионита и скорость сорбции практически одинаковы. С увеличением радиуса гидратированного иона значения коэффициентов диффузии катионов уменьшаются[6].

Приведенные в таблице данные показывают, что скорость диффузии зависит от величин гидратированных радиусов, то исследованные катионы по значению \bar{D} должны располагаться в ряд:



Чем меньше гидратированный радиус иона, тем меньше энергия активации, тем больше скорость сорбции ионов.

При диффузии вглубь зерна большое значение имеет размер иона в водном растворе, из которого происходит сорбция. Зависимость скорости от величины гидратированного радиуса можно объяснить двумя причинами:

- при входе иона в поры катионита снимается вся гидратационная вода без больших затрат энергии[7];

- согласно теории гидратации, по которой ближняя гидратация в разбавленных растворах сводится к более или менее сильному взаимодействию иона с ближайшими молекулами воды, число которых в разбавленных растворах определяется структурой воды. Число гидратации в водных растворах примерно одинаково.

Если числа гидратации в водных растворах примерно одинаковы для всех ионов, то на скорость сорбции гидратная вода влиять не должна, поэтому скорость сорбции зависит от размеров кристаллохимических радиусов ионов.

Специфическое взаимодействие ионов с функциональными группами или матрицей ионита приводит к сильному снижению коэффициентов диффузии и изменению энергии активации процесса по сравнению с таковыми для отдельных ионов.

Полученные результаты по кинетике ионного обмена сорбции двух- и трехзарядных катионов на карбоксильном катионите КБ-4п-2 согласуются с данными по сорбции.

Заключение

Исследована кинетика обмена ионов меди, бария и иттрия на катионите КБ-4п-2 из азотнокислых растворов при их совместном присутствии. Показано влияние размера зерна ионита, концентрации внешнего раствора по металлу, скорости перемешивания, химического состава раствора, температуры на скорость процесса сорбции.

Установлено, что скорость определяющей стадией процесса сорбции катионов всех исследованных элементов является внутренняя диффузия. С использованием уравнения, описывающего внутридиффузионную кинетику, рассчитаны значения коэффициентов взаимодиффузии. Из температурных зависимостей определены значения кажущихся энергий активации диффузионного процесса.

Установлено, что скорость процесса, значения коэффициентов диффузии и энергии активации изменяются в соответствии со свойствами изученных соединений исследованных элементов и поведения их ионов при совместной сорбции.

Заключение

1. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М., Химия. 1976.
2. Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л. Исследование кинетики сорбции и механизма взаимодействия ионов меди, бария, иттрия в фазе карбоксильным катионитом КБ-4п-2. // «Фундаментальные исследования» 2008, №4, с. 24-29.
3. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., Химия. 1960.- 336с.
4. Бойд И., Адамсон А., Майерс Л.В. кн.: Хроматографический метод разделения ионов. М., ИЛ. 1969.- с.333.
5. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М., Химия. 1980.- 336с.
6. Елькин Т.Э., Пасечник В.А., Самсонов Т.В. Сравнение термодинамических методов расчета взаимосвязи избирательности и набухания при ионном обмене. // Термодинамика ионного обмена. Минск. 1968.-с.111-135.
7. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М., Мир. 1972. - 404с.

Нестерова Елена Леонидовна - ассистент кафедры общей и спецхимии Тюменского государственного архитектурно - строительного университета, Тюмень

Пимнева Людмила Анатольевна - профессор, д.х.н., зав. кафедры общей и спецхимии Тюменского государственного архитектурно - строительного университета, Тюмень

Nesterova Elena L. - The assistant to chair of the general and special chemistry of Tyumen state architecturally - building university, Tyumen, E-mail: chemistry@tugsu.ru

Pimneva Lyudmila A. - The professor, d.ch.sc., the manager of chair of the general and special chemistry of Tyumen state architecturally - building university, Tyumen