



УДК 541.1; 544.726; 544.77

Взаимодиффузия противоионов в задаче восстановительной сорбции кислорода наноккомпозитом металл-ионообменник

Киприянова Е.С., Кравченко Т.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 30.06.2010 г.

Аннотация

В предложенной работе процесс восстановительной сорбции растворенного в воде кислорода с помощью металлсодержащих наноккомпозитов рассмотрен с учетом бифункциональной природы сорбента, сочетающего окислительно-восстановительные и ионообменные свойства. Проведен анализ роли стадии взаимодиффузии противоионов водорода и металла в процессе сорбции кислорода сорбентом в водородной ионной форме. На основе физико-химической модели процесса, учитывающей дисперсность металлических частиц, их распределение по порам зерна и специфику химического окисления металла, дана математическая формулировка задачи, включающая стадию взаимодиффузии ионов.

Ключевые слова: наноккомпозит, ионный обмен, математическое моделирование, сорбция кислорода

In the present work the process of the regenerative sorption of oxygen dissolved in water using metallic nanocomposites taking into account the bifunctional nature of the sorbent combining oxidation-reduction and ion-exchange properties is considered. The analysis of the role of the interdiffusion stage of metal and hydrogen counter-ions in the process of the sorption of oxygen by the sorbent in the hydrogen ionic form is carried out. On the basis of the physicochemical model of the process considering the dispersion of metal particles, their distribution in grains and stage of oxidation of a metal, the mathematical formulation of the problem including the interdiffusion stage of ions is given.

Keywords: nanocomposite, ion exchange, mathematical modeling, sorption kinetics of oxygen

Введение

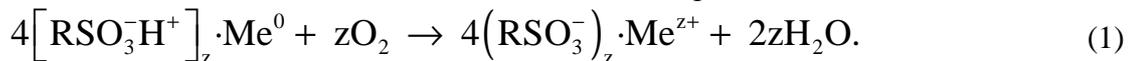
В настоящее время широкое распространение получили наноккомпозитные материалы на основе ионообменных матриц (НК). Интерес к таким системам связан с их бифункциональной природой, представленной с одной стороны ионогенными центрами полимерной основы, с другой - диспергированным компонентом. Изучение и моделирование НК затруднено в связи с их сложной гетерогенной структурой. При моделировании процессов с участием НК обычно принимают приближения, позволяющие рассматривать систему как монофункциональную на базе одного из компонентов. Однако такой подход не всегда позволяет учесть влияние отдельных параметров, проявление которых может быть существенным.

Изучение восстановительной сорбции молекулярного кислорода металлсодержащими нанокompозитами показало, что одной из обязательных стадий является ионный обмен, в котором участвуют ионогенные группы и противоионы матрицы [1, 2]. Отмечается зависимость эффективности процесса от их природы. Однако круг работ, посвященных исследованию роли полимерной матрицы в кинетике гетерогенных химических реакций, в основном ограничен описанием экспериментальных результатов [3]. Как правило, теоретические исследования направлены на изучение параметров диспергированного металла (степень дисперсности, радиальное распределение, распределение по размерам) [4].

В связи с вышесказанным в настоящей работе предпринята попытка рассмотреть металлсодержащие НК в процессе восстановительной сорбции кислорода с учетом их бифункциональности. Цель работы заключается в анализе стадии ионной диффузии, ее влияния на кинетику восстановительной сорбции кислорода наночастицами металл-ионообменник и учете в постановке математической задачи процесса.

Физико-химические представления

Рассмотрим процесс восстановительной сорбции кислорода металлсодержащим нанокompозитом $[\text{RSO}_3^-\text{H}^+]_z \cdot \text{Me}^0$ в водородной форме (z – степень окисления металла). При погружении зерна сорбента в водный раствор, содержащий молекулы кислорода, происходит сорбция молекул O_2 в поры с последующим химическим взаимодействием с частицами металла по реакции [1]



В нейтральной или щелочной среде процесс происходит по другому механизму с образованием твердофазных продуктов окисления:

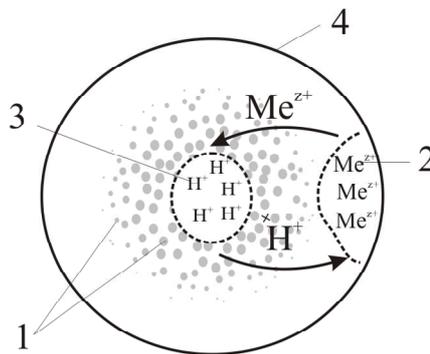
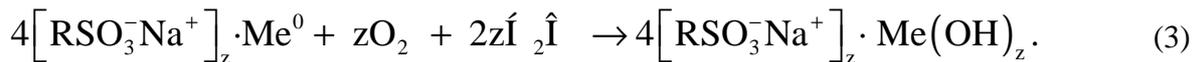


Рис. 1. Схема взаимодиффузии противоионов водорода и металла между центром и периферией зерна НК в ходе восстановительной сорбции кислорода:
1 - частицы металла, 2 - противоионы металла, 3 - противоионы водорода, 4 - зерно

Учитывая, что одной из лимитирующих стадий процесса является внутренняя диффузия кислорода, в начальный период времени в реакцию вступает поверхность

зерна НК, и лишь по мере протекания процесса кислород проникает внутрь зерна. В связи с этим поверхность зерна успевает перейти в новую ионную форму по реакции (1), в то время как внутренняя часть зерна остается в водородной форме матрицы. Возникает градиент концентрации противоионов H^+ и Me^{z+} между центральным и внешним участками зерна. Следующей стадией процесса является взаимодиффузия противоионов внутри зерна (рис. 1), скорость которой определяет рН среды в зоне реакции, а значит, влияет на скорость и механизм процесса. Исследования кинетики поглощения кислорода медьсодержащим сорбентом в водородной форме с эквивалентной емкостью по ионам водорода и восстановленному металлу выявили образование труднорастворимых продуктов окисления уже при степени окисления 20%, что говорит о смене механизма (1) на (2) или (3). Эти экспериментальные данные позволяют предположить существенную роль стадии взаимодиффузии противоионов внутри матрицы и обуславливают необходимость рассмотрения этой стадии при описании кинетики процесса.

В соответствии с развиваемыми представлениями сорбент будем рассматривать как пористую среду шарообразной формы, по поровому объему которой распределены монодисперсные сферические частицы металла. Внутренняя поверхность пор содержит электростатически связанные с функциональными группами ионообменной основы противоионы H^+ . Характеристиками сорбента являются: радиус пористой среды (зерна), R_0 ; отношение свободного объема пор к объему зерна, ω ; радиус частицы металла, r_0 ; относительная плотность распределения металлических частиц вдоль направления R , нормального к поверхности сорбента, $f(R)$; емкость сорбента по металлу, ϵ_{Me^0} ; емкость сорбента по ионам водорода, ϵ_{H^+} , среднее содержание частиц металла в объеме сорбента, ρ . Значения ϵ_{Me^0} , ϵ_{H^+} и ρ рассчитаны на единицу гранульного объема. На рис. 2 представлено зерно НК на начальном этапе сорбции и в ходе процесса.

Зерно сорбента окружено раствором кислорода с концентрацией $C_{O_2}^0$. Предполагается, что гидродинамические условия обеспечивают постоянство концентрации кислорода на поверхности, а переход кислорода из раствора в сорбент не сопровождается процессами перераспределения, т.е. приповерхностная концентрация кислорода в порах сорбента равна $C_{O_2}^0$. Доля свободного порового объема определяется свойствами ионообменной основы и не меняется в ходе окисления ($\omega \neq \omega(t)$). Характеристиками сорбционной системы являются: концентрация кислорода в растворе, $C_{O_2}^0$; коэффициент диффузии кислорода в порах, D_{O_2} ; эффективная константа скорости химической реакции (1), K .

В соответствии с данными представлениями при взаимодействии частиц металла с кислородом, доставляемым от внешней границы зерна диффузионным переносом с коэффициентом диффузии D_{O_2} , происходит уменьшение их размера r по кинетическому закону:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{4}{z} V_m K c_{O_2}^m \cdot c_{H^+}^n \quad (4)$$

где V_m – молярный объем металла, m и n – порядки реакции по молекулам кислорода и ионам водорода.

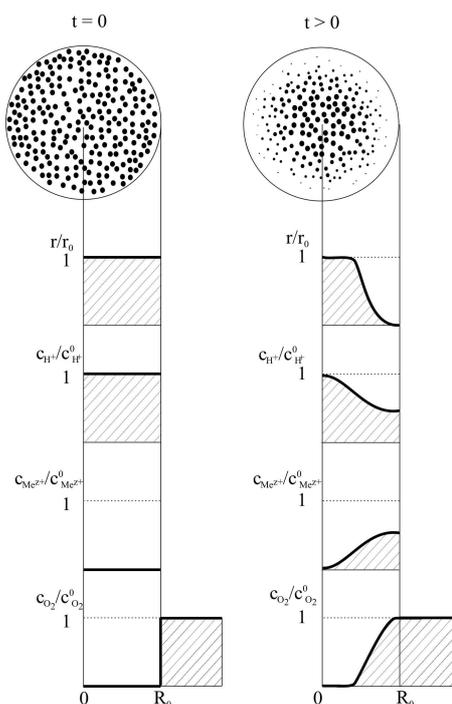


Рис. 2. Зерно НК на начальном этапе сорбции и в ходе процесса

Для учета стадии взаимодействия ионов в ходе поглощения кислорода модель редокс-сорбции была дополнена системой уравнений, принятых в описании ионообменных процессов. За основу взяты наиболее общая модель редокс-сорбции, которая позволяет рассматривать НК как гетерогенную систему с локальными взаимодействиями внутри пор [1], и подход Гельфериха, описывающий внутридиффузионный ионный обмен с позиций электростатического взаимодействия заряженных частиц [5]. Общая система уравнений для процесса редокс-сорбции кислорода с учетом стадии взаимодействия противоионов принимает вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega \frac{\partial c_{O_2}}{\partial t} = D_{O_2} \left(\frac{\partial^2 c_{O_2}}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c_{O_2}}{\partial R} \right) - 4\pi K r^2 f(R) \rho c_{O_2}^m c_{H^+}^n, \\ \frac{\partial r}{\partial t} = -\frac{4}{z} V_m K c_{O_2}^m c_{H^+}^n, \\ \frac{\partial c_{H^+}}{\partial t} = D_{Me^{z+}} D_{H^+} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left[R^2 \left(\frac{z \varepsilon_{H^+} + c_{H^+} - z c_{H^+}}{D_{Me^{z+}} z \varepsilon_{H^+} + D_{H^+} c_{H^+} - D_{Me^{z+}} z c_{H^+}} \right) \frac{\partial c_{H^+}}{\partial R} \right] - 16\pi k r^2 \rho f(R) c_{O_2}^m c_{H^+}^n. \end{array} \right. \quad (5)$$

Условия однозначности записываются следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{O_2}(R_0, 0) = c_{O_2}^0, \quad c_{O_2}(R, 0) = 0, \quad c_{O_2}(R_0, t) = c_{O_2}^0, \quad \left(\frac{\partial c_{O_2}}{\partial R} \right)_{R=0} = 0, \\ r(R, 0) = r_0, \quad r(R_0, t) = \int_0^t \frac{\partial r}{\partial t} dt, \quad 0 < t < t^*, \quad r(R_0, t) = 0, \quad t > t^*, \\ c_{H^+}(R, 0) = \varepsilon_{H^+}, \quad c_{H^+}(R_0, t) = \int_0^t \frac{\partial c_{H^+}}{\partial t} dt, \quad 0 < t < t^{**}, \quad c_{H^+}(R_0, t) = 0, \quad t > t^{**}, \\ \left(\frac{\partial c_{H^+}}{\partial R} \right)_{R=0} = 0, \quad \left(\frac{\partial c_{H^+}}{\partial R} \right)_{R=R_0} = 0, \end{array} \right. \quad (6)$$

где t^* - соответствует времени полного растворения частицы металла, t^{**} - характеризует время достижения нейтральной среды, в которой происходит смена механизма реакции взаимодействия кислорода с металлом.

Результатом решения системы уравнений (5) с условиями (6) является набор функций $c_{O_2}(R, t)$, $c_{H^+}(R, t)$, $r(R, t)$. Для описания процесса редокс-сорбции кислорода необходимо также получить выражение для концентрации металла $c_{Me^{z+}}(R, t)$, одного из компонентов процесса, и интегральную функцию $\alpha(t)$, характеризующую степень полноты окисления зерна НК к моменту времени t .

Из условия электронейтральности [5] концентрацию ионов металла $c_{Me^{z+}}(R, t)$ возможно представить следующим образом:

$$c_{Me^{z+}}(R, t) = \frac{\varepsilon_{H^+} - c_{H^+}(R, t)}{z}. \quad (7)$$

Значения функции $\alpha(t)$ могут быть найдены в ходе экспериментального исследования процесса. Таким образом, анализ соответствия экспериментальных и расчетных зависимостей возможен с помощью данной функции. Для нахождения $\alpha(t)$ используем соотношение [1]:

$$\alpha(t) = 1 - \frac{3}{r_0^3 R_0^3} \int_0^{R_0} f(R) R^2 \cdot r(R, t)^3 dR. \quad (8)$$

Представленная система (5) с условиями однозначности (6) и уравнениями (7) и (8) описывает кинетику восстановительной сорбции кислорода металлсодержащими НК в водородной ионной форме до момента образования твердофазных продуктов. Модель учитывает стадию взаимодиффузии ионов водорода и металла в ходе процесса и позволяет расчетным путем при известных значениях коэффициентов самодиффузии ионов водорода и металла, а также концентрации ионогенных групп оценить вклад данной стадии.

Работа выполнена при финансировании РФФИ (№ 10-08-00174_a)

Список литературы

1. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калиничев А.И., Конев Д.В. Наноконпозиты металл-ионообменник. М.: Наука, 2009. 391 с.
2. Самофалова М.М., Кожевников А.В. К вопросу исследования кинетики поглощения кислорода медьсодержащими ионообменниками в зависимости от ионной формы матрицы ионита // Журн. прикл. хим. 1975. Т.48. №11. С. 2554-2557.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд А.С. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.
5. Гельферих Ф. Иониты. М.: Издательство иностранной литературы, 1962. 490 с.

Киприянова Елена Сергеевна – аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732) 208-538

Кравченко Тамара Александровна – д.х.н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Kipriyanova Elena S. – post-graduated student of physical chemistry department, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: elenakipr@yandex.ru

Kravchenko Tamara A. – doctor of chemical science, professor of physical chemistry department, Voronezh State University, Voronezh