



УДК 547.28:541.183.2

Динамика сорбции и десорбции этанала анионитом РА 511

Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Пешкова Е.А., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Исследована динамика сорбции и десорбции этанала на анионообменнике РА-511, содержащем функциональные аминогруппы различной основности. Установлена возможность частичной регенерации сорбента, поглощающего альдегид по механизму хемосорбции. Регенерация проводится раствором соляной кислоты, вызывающей гидролиз иминов, образовавшихся в фазе смолы на стадии сорбции.

Введение

Анионообменные полимерные сорбенты традиционно используются для выделения из растворов минеральных ионов или органических электролитов. Механизм сорбции таких веществ обусловлен, в основном, ионным обменом. В настоящей работе исследованы особенности сорбции и десорбции на анионите РА 511 таких неионизированных органических веществ, как карбонильные соединения. Поглощение данного класса органических соединений не может происходить за счет обменного механизма, а доля необменной сорбции сравнительно мала. Ранее было установлено [1], что извлечение альдегидов происходит по механизму хемосорбции.

Эксперимент

При исследовании динамики сорбции этанала (уксусного альдегида) применяли стеклянные колонки диаметром 0,83 см с неподвижным слоем анионообменника (раствор пропускать сверху вниз) [2, 3]. В работе использовали анионит РА 511 в ОН-форме (табл. 1).

Объем загрузки смолы составил 10 мл, масса в пересчете на абсолютно сухую смолу – 4,97 г. Концентрация исходного водно-спиртового раствора этанала – 1,1 ммоль/л.

Через колонку пропускали раствор со скоростью 1,1 мл/мин, отбирая фракции фильтрата по 100,0 см³. Процесс продолжали до тех пор, пока концентрация этанала в фильтрате не оставалась постоянной. По полученным данным строили выходную кривую сорбции в координатах $F - V/V_0$, где F – степень насыщения смолы, V – объем раствора, пропущенный через колонку, л; V_0 – объем загрузки смолы, л.

Таблица 1. Физико-химические характеристики анионообменника PyreResin PA 511

Название	Матрица	Функциональные группы	Полная обменная емкость по минеральным ионам, ммоль/г _{сух}	Влагосодержание, %
PA 511	полиакриловая	≡N, =NH, -NH ₂	7,12	48,52

С целью определения возможности многократного применения анионита для сорбции этанала изучена возможность регенерации 0,1 М раствором соляной кислоты со скоростью 1,1 мл/мин.

Определение этанала проводили методом фотометрии на основе реакции с пирогаллолом в сернокислой среде [4].

Обсуждение результатов

Получены выходные кривые сорбции для этанала (рис.1, 3). Сорбционный фронт альдегида представляет традиционную форму «волны».

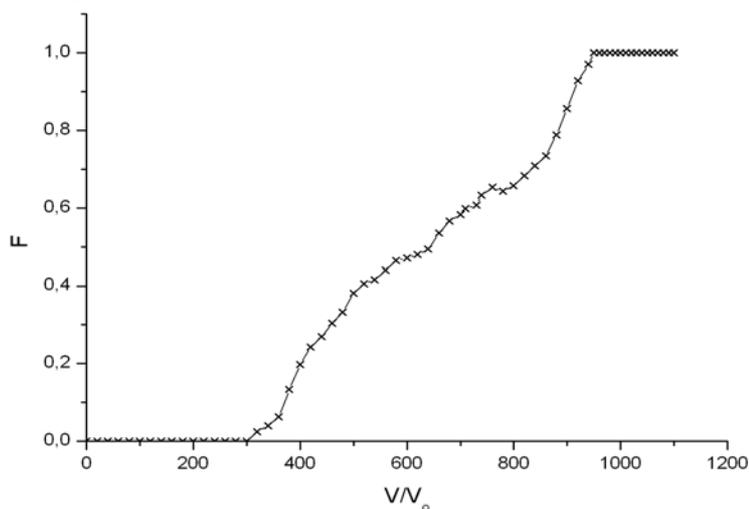


Рис. 1. Кривая сорбции этанала (1 цикл)

По виду выходной кривой в первом приближении можно дать оценку стадии механизма кинетики, контролирующей сорбционный процесс. Гелевая кинетика реализуется при достаточно высоких концентрациях сорбируемого вещества в растворе (более 0,1 моль/л) [5]. Концентрация этанала в исходном растворе не превышает $1,1 \times 10^{-3}$ моль/л, поэтому внутридиффузионный характер кинетики сорбции является маловероятным. Размытые начальные участки выходных кривых сорбции и обострённые конечные участки свидетельствуют о доминировании внешнедиффузионного этапа в массопереносе альдегида. Внешнедиффузионный характер лимитирования кинетики сорбции подтверждается также зависимостью скорости сорбционного процесса от концентрации сорбтива, скорости пропускания жидкой фазы и отсутствием эффекта «диффузионной памяти» в опыте с прерыванием фаз в работе [6].

Однако нельзя исключать вероятность лимитирования процесса сорбции обычно самой быстрой стадией – химической реакцией между аминогруппами смолы и альдегидом.

Выявить характер лимитирующего этапа при хемосорбции довольно сложно, так как параметры, отличающие внешнедиффузионный характер от внутридиффузионного, не работают при сравнении пленочной и химической кинетики.

Для выяснения возможности повторного использования анионита проводили регенерацию образца раствором соляной кислоты (рис. 2).

Степень извлечения этанала составила 36%. Это может быть объяснено с учетом механизма поглощения этанала [1]. Образовавшиеся в ходе сорбции имины при действии соляной кислоты легко гидролизуются с образованием альдегидов, а енамины не разрушаются в кислой среде. Степень извлечения этанала при втором цикле регенерации составила 42 %.

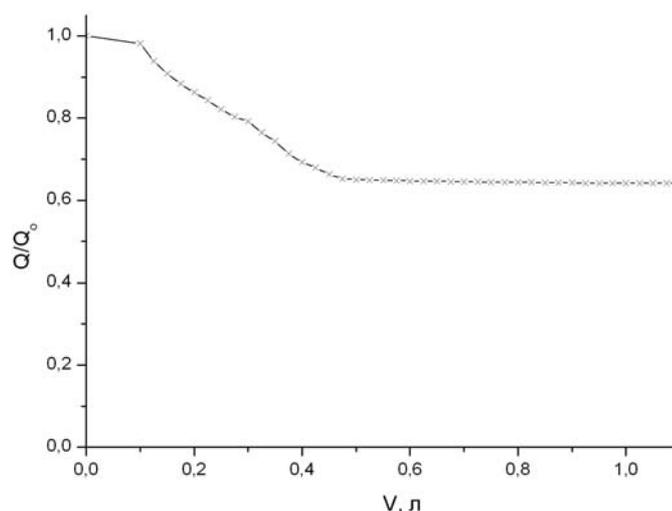


Рис. 2. Кривая десорбции этанала 0,1 М раствором HCl (1 цикл)

Повторный процесс сорбции на анионите протекает также эффективно с учетом пропущенного объема модельного раствора (рис.3.). Вид кривой не изменяется.

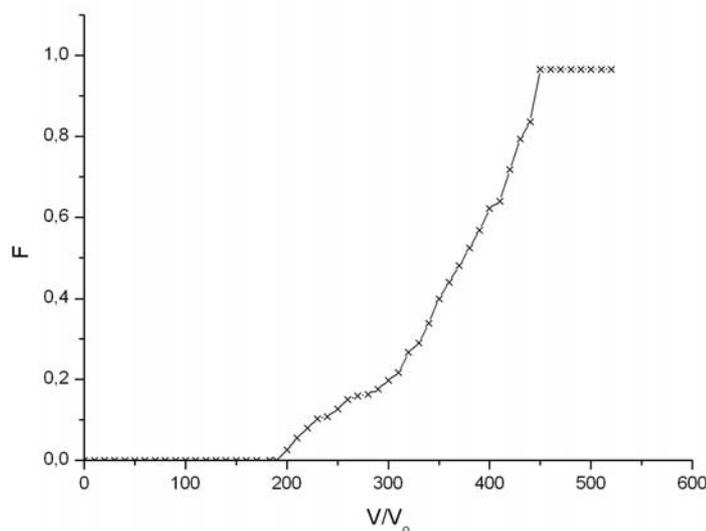


Рис. 3. Кривая сорбции этанала (2 цикл)

Полная емкость по этанолу во втором цикле уменьшается (табл. 2), что связано с неполной регенерацией анионита.

Таблица 2. Полные емкости по этанолу, определенные в динамических условиях

	Q, ммоль/г _{сух}
1 цикл	0,44
2 цикл	0,27

*концентрация модельного раствора альдегида 1,1 ммоль/л.

Заключение

Таким образом, в ходе работы установлена эффективность сорбции этанола в динамических условиях. Рассмотрена возможность регенерации ионита и его повторного применения для извлечения альдегида из водно-спиртового раствора.

Список литературы

1. Безруков Н.Е. Сорбция ацетальдегида анионитами / Н.Е. Безруков [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2003. – Т. 3, вып. 3. – С. 299-302.
2. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. – М.: Химия, 1976. – 208 с.
3. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии : в 2 ч. / М. Мархол. – М. : Мир, 1985. – Ч. 1. – 264 с.
4. ГОСТ 5363 – 93, С. 25-27.
5. Самсонов Г.В. Ионный обмен. Сорбция органических веществ / Г.В. Самсонов, Е.Б. Тростянская, Г.Э. Елькин; АН СССР. Ин-т высокомолекулярных соединений. — Л.: Наука, 1969. — 335 с.
6. Необменное поглощение альдегидов анионитами / Е.Г. Буховец [и др.] // I Всероссийская конференция "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах" ФАГРАН-2002, Воронеж, 11-15 нояб. 2002 г.: Материалы конф. — Б.м., 2002. — С. 427-428.

Dynamics of ethanale sorption and desorption by the anion-exchange resin-PA 511

Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., Peshkova E.A., Selemenev V.F.
Voronezh State university, Voronezh

Dynamics of ethanale sorption and desorption by the anion-exchange resin PA 511 is studied. The possibility of sorbent partial regeneration is revealed. Regeneration is carried out by hydrochloric acid sol solution that leads to hydrolysis of imines that are formed in the resin phase during the stage of sorption.

Ключевые слова: этаналь, сорбция, десорбция, ионообменник.