



УДК 628.543

Исследование закономерностей кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия полиэлектролитами

Славинская Г.В., Ковалева О.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 19.05.2009 г.

Аннотация

Исследована кинетика сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия (некаля) анионитами разного типа в зависимости от природы противоиона, размера гранул, температуры. Рассчитаны константы скорости (k) сорбционного процесса. Показано, что лучшими кинетическими свойствами в отношении некаля обладают низкоосновные аниониты на основе сополимера стирола и дивинилбензола.

Ключевые слова: некаль, сорбция, аниониты, константа скорости сорбции

Kinetic of nekal sorption process of different type by anionits depending on the nature of negative ion the size of granules and temperature is investigated. Speed constants (k) of sorption process are calculated. It is shown that low base anionits on the basis of styrene copolymer and divinilbenzene possess the best kinetic properties concerning nekal.

Key words: nekal, sorption, anionits, speed constants of sorption process

Введение

Эффективность применения ионитов тем выше, чем больше скорость сорбции, поэтому при разработке способов очистки и разделения веществ сорбционными методами выявление кинетических закономерностей относится к важнейшему этапу работы.

В практических целях при одинаковых равновесных характеристиках ионообменных материалов выбирают такой ионообменник и такой режим процесса сорбции, которые обеспечивают максимально возможную рабочую сорбционную или ионообменную емкость и необходимую степень удаления примесей из очищаемой среды при высокой скорости потока, определяющей производительность адсорбера.

Указанные условия предполагают наличие хороших кинетических показателей реакции взаимодействия сорбента и сорбтива. Последние зависят как от химического состава и структуры ионита, так и от природы поглощаемого иона или

молекулы: размера частиц, знака и величины заряда, степени гидратированности и т.д. [1].

Быстрое поглощение сорбтива позволяет использовать адсорбер при высоких скоростях потока очищаемой среды. От этого зависят производительность оборудования и, следовательно, габариты фильтра. Кроме того, при хороших кинетических характеристиках можно предполагать образование острого сорбционного фронта, то есть минимальное его размывание по слою загрузки, что дает возможность использования невысокого слоя сорбента. Если сорбционный фронт сильно размывает, то это может быть причиной высокой доли неиспользованного слоя фильтрующей загрузки, что невыгодно как с экономических, так и с экологических позиций.

В данной работе предполагалось выявить тип анионита, который при хороших кинетических показателях обладает достаточно высокой сорбционной емкостью в отношении некаля, а также оценить характер влияния на этот процесс вида противоиона, гранулометрического состава сорбента и температуры среды.

Теоретическая часть

Кинетические характеристики сорбентов можно устанавливать разными способами. Наиболее корректным является изучение зависимости сорбции вещества от времени контакта раствора и твердой фазы в динамических условиях методом тонкого слоя. При этом в поступающем на фильтр растворе, вследствие короткого времени пребывания в слое поглотителя, содержание сорбтива почти не меняется, что дает основание относить полученные результаты именно к данной концентрации вещества в растворе. Однако из-за незначительной разницы содержания вещества в исходном растворе и фильтрате возникают большие ошибки при определении величины сорбции.

Можно эту величину найти, анализируя регенерат, однако в этом случае необходимы гарантии полной десорбции вещества из сорбента, что практически невозможно, если сорбтивом является органическое вещество, особенно с большой молекулярной массой. Причиной является стерическое сопротивление матрицы диффузии большого иона из твердой фазы, которое возрастает в регенерационном растворе в связи со сжатием гранул ионита.

Наиболее часто используется метод ограниченного объема, который заключается в том, что точные навески сорбента приводят в контакт с раствором вещества на определенное время, после чего фазы разделяют и анализируют раствор на содержание сорбтива. При этом нужно подобрать исходную концентрацию вещества, величину навески и объем раствора таким образом, чтобы в конце сорбционного процесса оставалось до 75 % поглощаемого компонента [2].

Эксперимент

По этой методике исследовалась кинетика сорбции некаля – додецилнафталинсульфоната натрия ($C_{18}H_{23}SO_3Na$ - молярная масса 342 г/моль), который является поверхностно-активным веществом из группы анионоактивных ПАВ со структурной формулой (рис. 1):

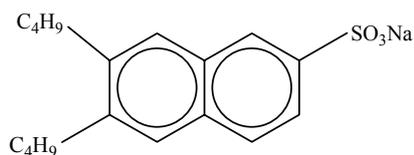


Рис. 1. Структурная формула некаля

В работе использованы образцы анионитов, полученные методами поликонденсации и полимеризации, содержащие фиксированные функциональные группы разной степени ионизации, в том числе высокоосновные: АВ-17-8 (гелевый) и АВ-17-2П (пористый); низкоосновный АД-41 с третичными аминогруппами; бифункциональный анионит ЭДЭ-10П, содержащий группы сильно- и слабодиссоциирующие; аниониты низкоосновные: АН -1 (на основе меламин с формальдегидом) и АН-31 (на основе полиэтиленполиаминов и эпихлоргидрина); высокоосновный анионит на стиролдивинильной основе АРА-2пГ-40, а также аниониты производства Великобритании – сильноосновный Purolite А400 и низкоосновный Purolite А100.

Определенные нами физико-химические характеристики этих ионитов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства анионитов

Марка анионита	Влагоемкость, В±0,02 г Н ₂ О/г абсолют. сух.		Обменная емкость, (±0,03) ммоль-экв/г абс. сух.		Доля низкоосновных групп, %	Коэффициент эквивалентной влагоемкости К ^{ЭКВ} _{вл} , ммоль Н ₂ О/ммоль-экв ПОЕ
	ОН форма	Cl форма	по NaCl	по HCl (ПОЕ)		
АВ-17-8	0,83	-	2,07	2,55	18,8	17,45
АВ-17-2П	3,00	2,85	1,53	3,16	51,6	55,65
Wofatit АД-41	1,40	1,59	0,58	8,14	92,9	9,73
ЭДЭ-10П	1,14	0,83	1,01	7,72	86,9	9,52
АРА-5П	1,93	-	1,69	2,09	19,1	51,08
АН-1	0,29	-	0	0,89	100,0	18,35
Purolite А100	0,42	1,21	0,34	4,83	93,0	19,35
Purolite А400	1,14	-	2,22	2,72	18,4	37,66

Из полученных данных следует, что указанные образцы анионитов не являются монофункциональными: в высокоосновных присутствует до ~ 20 % низкоосновных групп, в низкоосновных - до 15 % групп с высокой степенью ионизации. Влагосодержание низкоосновных образцов выше в солевой форме, анионитов высокоосновных - в гидроксидной, что согласуется с теоретическими положениями набухания полиэлектролитов [1]. При этом нет корреляции полной обменной емкости (ПОЕ) с влагосодержанием и эквивалентной влагоемкостью. Казалось бы, при большом количестве ионогенных групп, которые могут гидратироваться, сорбент должен содержать большое количество воды набухания, однако этого не наблюдается: иониты с самой большой обменной емкостью (ЭДЭ-

10П и Wofatit AD-41) характеризуются наименьшей влагоемкостью и величиной эквивалентного коэффициента влагоемкости $K_{\text{вл}}^{\text{ЭКВ}}$.

Разный гранулометрический состав фракций обеспечивался мокрым рассевом ионитов: $0,25 \div 0,50$; $0,63 \div 1,25$ и $1,25 \div 1,5$ мм, то есть средний радиус гранул принят равным $0,19$; $0,47$ и $0,69$ мм. Аниониты использовали в OH^- - и Cl^- - ионной формах. Для выявления температурной зависимости сорбции кинетические кривые получены при температурах: 283 , 294 и 308 К.

Эксперименты проводились в статических условиях при постоянном перемешивании с фиксированным числом колебаний платформы вибростола. Концентрацию некаля в исходном растворе и в фильтрате после разделения фаз определяли методом спектрофотометрии по градуировочным графикам, построенным по значениям оптической плотности при разных длинах волн, что давало возможность устанавливать концентрацию некаля без разбавления пробы в широком интервале концентраций. Кроме того, для анализа растворов с высокой концентрацией сорбтива использовали потенциометрический метод с применением ионоселективного в отношении АПАВ электрода марки «Вольта» (электрод сравнения - хлоридсеребряный, иономер марки «Эксперт-001»).

Аниониты после предварительного кондиционирования (троекратная попеременная обработка растворами $0,5$ моль/л HCl и NaOH) высушивали на воздухе. К навескам воздушносухого анионита массой $0,03 \pm 0,0002$ г. приливали 1 см^3 дистиллированной воды, закрывали колбы пробками и выдерживали в течение 1 ч для набухания. Набухшие навески заливали $50,0 \text{ см}^3$ раствора некаля с концентрацией $(5,89 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$ моль/л (200 - 203 мг/л), колбы помещали на столик встряхивающего аппарата. Каждая точка кинетической кривой получена, таким образом, из независимого эксперимента. Число колебаний платформы вибростола после предварительных экспериментов принято равным 190 в минуту. Время контакта фаз - от 15 мин до 4 -х часов при постоянном и еще 48 ч - при периодическом перемешивании.

Количество поглощенного некаля рассчитывали по разности концентраций (моль/дм³) исходного раствора (C_0) и фильтрата (C_i) с учетом влагосодержания воздушносухой навески анионита (B , массовая доля) по уравнению:
$$a = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{g(1 - B)}$$
 (моль/г), где V – объем раствора, см³; g - навеска воздушно-сухого анионита, г.

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые сорбции некаля низкоосновным полимеризационным анионитом Purolite A100 в зависимости от вида противоиона и температуры представлены на рис. 2.

Из сопоставления кривых (рис. 2а и 2б) следует, что низкоосновный анионит Purolite A100 в Cl^- - форме показал бо`льшую сорбцию из раствора некаля: $0,45 \cdot 10^{-3}$ моль/г против сорбции некаля ионитом в OH^- -форме - всего $0,13 \cdot 10^{-3}$ моль/г. Кроме того, в обоих случаях повышение температуры приводит к возрастанию величины поглощения сорбтива. Однако роль температурного фактора более заметно выражена в случае взаимодействия некаля с менее органомемким OH^- - анионитом: поглощение при повышении температуры на 10 градусов (рис. 2а, кривые 2 и 3) возросло более чем в два раза (с $0,042 \cdot 10^{-3}$ до $0,095 \cdot 10^{-3}$ моль /г), а при сорбции на Cl^- - форме (рис. 2б, кривые 2 и 3) - всего на 50 % (с $0,22 \cdot 10^{-3}$ до $0,29 \cdot 10^{-3}$ моль /г).

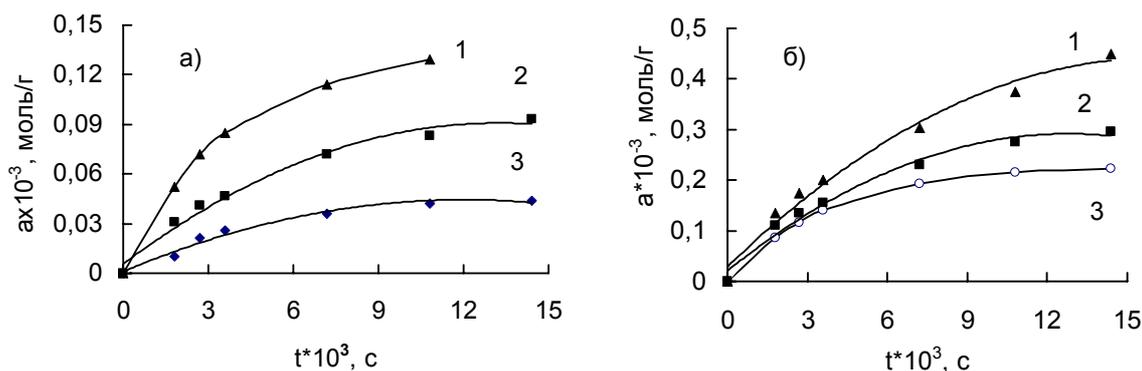


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции некаля анионитом Purolite A100 в ОН (а) и СГ (б) - форме при температуре 308 (1), 294 (2) и 283 (3) К

Зависимость кинетики сорбции некаля от радиуса зерна сорбента исследована на примере анионитов: низкоосновного ЭДЭ-10П и высокоосновного АВ-17-2П (рис. 3).

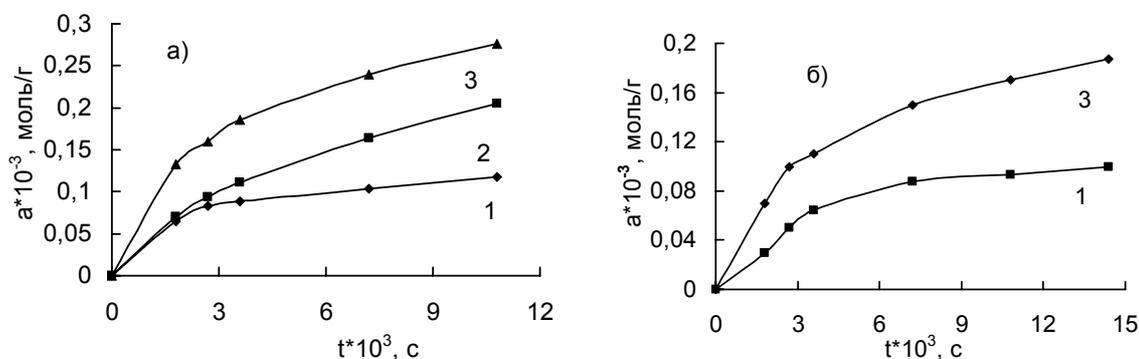


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции некаля анионитами ЭДЭ-10П (а) и АВ-17-2П (б) в ОН-форме в зависимости от среднего радиуса зерна: 1- 0,69; 2 - 0,47; 3 - 0,19 мм

Независимо от типа анионита (рис. 3) сорбция уменьшается при увеличении размеров зерна, то есть вследствие уменьшения площади поверхности сорбента.

Для количественной характеристики кинетических свойств анионитов рассчитаны константы скорости (k) сорбционного процесса в разных вариантах экспериментов с разными марками анионитов.

Сорбционные процессы с участием твердой фазы относятся к гетерогенным реакциям. Для расчета значений k нужно определить порядок реакции и уравнение, по которому можно рассчитать этот параметр.

Обычно к реакциям первого порядка относят реакции мономолекулярные, а также бимолекулярные, но при условии, что концентрация одного из реагирующих веществ поддерживается постоянной [3]. В рассматриваемых системах концентрация ионогенных групп не изменяется. На этом основании можно допустить, что сорбция некаля анионитами описывается уравнением реакции первого порядка: $-\frac{dc}{dt} = kc$, или в решенном виде: $\ln c = \ln c_0 - kt$, где c_0 и c - концентрация вещества исходная и в момент времени t_i .

Оказалось, что построенная по экспериментальным данным зависимость $\ln c = f(t)$ линейна, то есть имеет место реакция первого порядка. Константа скорости

реакции k равна тангенсу угла наклона прямой $\ln c = f(t)$ к оси абсцисс [3] (рис. 4). При построении зависимости $c = f(\tau)$ использовали только те точки интегральной кривой $a = f(\tau)$, в которых остаточная концентрации некаля была не менее 75 % от исходной.

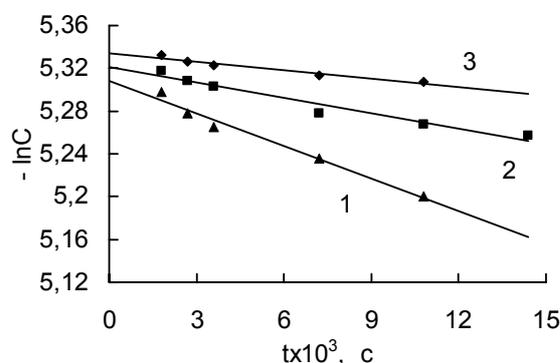


Рис. 4. Графическое нахождение константы скорости реакции сорбции некаля анионитом Purolite A100 в OH-форме при разной температуре: 1 - 308; 2 - 294; 3 - 283 К

Найденные значения константы скорости сорбции некаля анионитами разного типа в OH⁻ - и Cl⁻ - форме сведены в табл. 2.

Таблица 2. Константы скорости сорбции некаля анионитами

Марка ионита	Ионная форма	Г _{сред.} , мм	Сорбция* некаля при 294 К, (±5 мг/г)	k·10 ⁻⁵ , с ⁻¹		
				Температура, К		
				283	294	308
AB-17-2П	OH ⁻	0,69	60,0	0,4	0,8	1,2
AB-17-2П	Cl ⁻	0,69	55,0	0,5	0,7	1,4
Wofatit AD-41	OH ⁻	0,49	340,0	5,4	6,3	8,8
Wofatit AD-41	Cl ⁻	0,49	360,0	6,1	7,2	10,1
ЭДЭ-10П	OH ⁻	0,19	240,0	-	3,3	9,8
Purolite A100	OH ⁻	0,19	210,0	0,6	0,8	1,2
Purolite A100	Cl ⁻	0,19	360,0	1,2	1,9	3,1
АН-31	OH ⁻	0,69	50,0	-	1,2	2,8

* Концентрация раствора некаля $C_0 = 5,85 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Из данных табл. 2 следует, что значения k укладываются в интервал $10^{-4} \div 10^{-6}$ для анионитов в OH⁻ - и Cl⁻ - формах. С наибольшей интенсивностью сорбционный процесс протекает на низкоосновном анионите Wofatit AD-41 независимо от вида противоиона начального состояния. Абсолютные значения константы скорости реакции для разных марок анионитов изменяются, однако характер зависимостей сохраняется: увеличение температуры в указанном интервале температур приводит к росту константы скорости реакции в 1,5÷3 раза.

Влияние гранулометрического состава на константу скорости отражает рис. 5: она возрастает с увеличением степени дисперсности анионита.

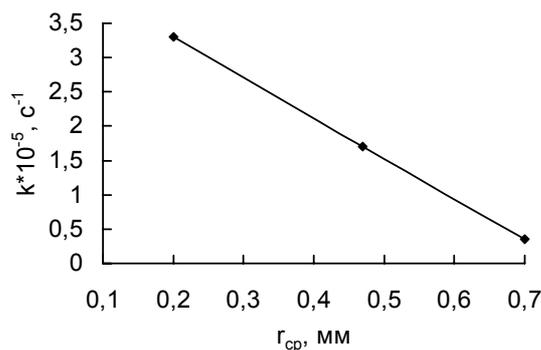


Рис. 5. Зависимость константы скорости сорбции некаля анионитом ЭДЭ-10П в OH^- - форме от среднего радиуса гранулы. ($C_0 = 5,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Аналогичный характер зависимости $k = f(r_{ср})$ обнаружен в реакциях сорбции некаля высокоосновным анионитом АВ-17-2П в OH^- - и Cl^- - форме с размером гранул 0,69 и 0,19 мм.

Кроме сорбции некаля анионитами исследовано взаимодействие данного сорбтива с активными углями, свойства которых даны в табл. 3.

Таблица 3. Характеристика активных углей

Марка угля	Размер частиц, мм	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Адсорбционная емкость по йоду, %	Сорбция некаля, мг/г	Константа скорости сорбции, $k \cdot 10^{-6}, \text{с}^{-1}$
ВСК*	$1,0 \pm 2,0$	$> 0,60$	> 80	20,0	1,0
Агросорб-1*	$< 0,1$	$> 0,72$	> 80	74,0	7,6
Энтеросорбент	$1,0 \pm 1,5$	-	-	70,0	8,6

* Образцы углей любезно предоставлены проф. В.А. Мухиным (ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь)

Кинетические кривые сорбции некаля указанными активными углями из раствора с концентрацией $5,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л представлены на рис. 6, а найденные значение константы скорости сорбции некаля приведены в последней графе табл. 3.

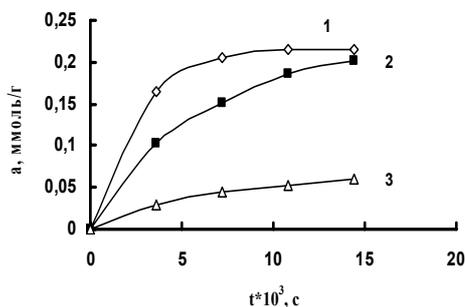


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции некаля активными углями:
1. агросорб-1; 2. энтеросорбент; 3. ВСК-3.

Из приведенных данных следует, что на активных углях сорбция малоэффективна и протекает с меньшей скоростью, чем на синтетических полиэлектролитах.

Заключение

Исследованные аниониты, независимо от типа матрицы, способа синтеза, величины полной обменной емкости, природы противоиона поглощают некаль, но с сильно различающимися константами скорости процесса и величиной сорбции. Последняя увеличивается с повышением температуры, уменьшением размера зерна и с переводом низкоосновных анионитов в СГ⁻, высокоосновных - в ОН⁻ форму. Максимальной селективностью к некалю обладают аниониты с высоким содержанием функциональных групп. Установлено, что сорбционная способность анионитов в отношении некаля не всегда коррелирует с влагоемкостью набухшего образца.

Список литературы

1. Гельферих Ф. Иониты. М.: ИИЛ, 1962. 490 с.
2. Феноменологическая кинетика сорбции органических веществ ионитами с учетом влияния стерического фактора и внешнего массопереноса / Г.А. Чикин, В.А. Кузьминых, Ю.Д. Чупраков и др. // Теория и практика сорбционных процессов. Межвуз. сб. науч. тр. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. 1985. Вып. 17. С. 13-20.
3. Практикум по физической химии / Под. ред. И.В. Кудряшова. М.: Высш. шк., 1986. 495 с.

Славинская Галина Владимировна - д.х.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (4732)71-76-17

Ковалева Ольга Валерьевна - аспирантка кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, тел. (4732)71-76-17

Slavinskaya Galina V. - doctor of chemical sciences, professor of chemistry department of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, e-mail: slavgv@rambler.ru

Kovaleyva Olga V. - post graduate of the chair of chemistry department of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering