



УДК 628.543

Исследование механизма кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия полиэлектролитами

Куренкова О.В., Славинская Г.В.

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

Поступила в редакцию 16.09.2009 г.

Аннотация

Исследован механизм кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия (некаля) анионитами разного типа. Выявленные зависимости показали, что имеет место смешанный механизм кинетики с преобладанием внутридиффузионного лимитирования процесса. Рассчитаны коэффициенты диффузии некаля в ионитах разного типа. Установлена их корреляция с константой скорости сорбции.

Ключевые слова: кинетика, некаль, сорбция, аниониты

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: kinetic, nekal, sorption, anionits

Введение

При твердофазном концентрировании органических ионов из водных растворов большое значение имеют кинетические свойства сорбента. Практическая реализация таких процессов предполагает возможность поглощения сорбтива за короткое время пребывания вещества в адсорбере. Оно зависит от того, какая стадия массопереноса лимитирует массопередачу. Традиционно принято считать, что при сорбции больших органических ионов в определенном интервале концентраций и при некоторой степени заполнения сорбтивом наиболее медленной стадией процесса является распределение поглощенной субстанции в твердой фазе [1]. Однако имеются сведения, согласно которым в разбавленных растворах или при низких степенях заполнения сорбтивом (например, в начале процесса насыщения), решающее влияние на интенсивность сорбции оказывает перенос вещества через тонкий слой жидкости, покрывающей поверхность гранулы сорбента (пленочная кинетика) [2]. Знание стадии, тормозящей массоперенос, необходимо, чтобы выбрать оптимальные условия сорбционного процесса для анионитов разного типа, например, гидродинамические параметры, размер гранул сорбента, вид вытесненного противоиона, температура и др. Объекты исследования -

синтетические аниониты на разной полимерной матрице и поверхностно-активное вещество анионного типа (сорбтив).

Теоретическая часть

Скорость гетерогенной реакции, каковой является сорбция вещества твердой фазой из раствора, определяется многими факторами. При ионном обмене обычно различают пять стадий, в течение которых протекает поглощение вещества [3, 4]. Часть из них определяется свойствами сорбтива, часть - сорбента. Для того чтобы процесс начался, молекулы сорбтива должны быть доставлены к гранулам сорбента из раствора. Этот этап (первый), очевидно, зависит от величины коэффициента диффузии вещества (D , $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) во внешнем растворе.

Следующий этап - преодоление границы раздела «раствор - тонкая пленка жидкости на поверхности гранул сорбента», переход молекул через эту пленку и еще одну границу раздела «пленка жидкости - твердая фаза». Затем (третий этап) происходит распределение молекул сорбтива внутри твердой фазы, который находится во взаимосвязи со свойствами как молекул вещества (размер, величина заряда, гидратируемость), так и со свойствами синтетического полиэлектролита (тип ионита, количество зарядов на единицу массы матрицы, степень ионизации функциональных групп, размер пор, влагосодержание, природа противоиона, содержание сшивающего агента, наличие объемных эффектов и др.).

Продолжительность собственно процесса обмена ионов (четвертый этап), как отмечается в классической литературе по ионному обмену, невелико [3]. Однако требуется некоторое время для вывода вытесненного иона из твердой фазы, то есть на процесс диффузии противоиона из раствора набухания во внешний раствор через пленку жидкости на поверхность гранул сорбента (пятый этап).

Из приведенной последовательности сорбционного процесса скорость реакции обмена ионов (или их физической адсорбции) определяется самой медленной стадией.

В рассматриваемом случае сорбтив - дибutilнафталинсульфонат натрия ($\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{SO}_3\text{Na}$) - поверхностно-активное вещество анионного типа с молярной массой 342 г/моль. Соль сильного основания и многоатомной органической кислоты с неизвестной константой ионизации диссоциирует с отщеплением катиона натрия. То есть данное вещество - электролит, анион которого является однозарядной частицей довольно большого размера и в принципе может сорбироваться по ионообменному механизму анионитами, реализуя все указанные этапы массопереноса. При этом логично предположить, что величина коэффициента диффузии такого аниона намного меньше коэффициента диффузии хлорид- или гидроксид-ионов, которые в анионите играют роль противоионов. Поэтому диффузия противоионов из раствора набухания во внешний раствор (пятый этап) не может превышать время распределения неорганического аниона в твердой фазе.

Согласно общим положениям теории кинетики сорбции [3], лимитирование при пленочном механизме кинетики проявляется ростом скорости поглощения вещества при увеличении концентрации сорбтива, степени дисперсности частиц твердой фазы, усилении принудительной конвекции раствора (увеличении скорости потока в динамических или интенсивности перемешивания в статических условиях). При этом не прослеживается зависимость от степени сшитости сорбента.

При чисто внутридиффузионном (гелевом) лимитировании кинетическая кривая не зависит от гидродинамических параметров, концентрации внешнего

раствора, а коэффициент диффузии, рассчитанный по данным кинетического опыта, не зависит от радиуса частиц [3].

По указанным зависимостям можно оценить механизм кинетики массопереноса в системе ионит-раствор. Кроме экспериментальных методов с этой целью могут быть использованы также некоторые теоретические критерии.

При внешнедиффузионном механизме кинетики процесс выравнивания концентрации в приповерхностном слое жидкости (диффузионном слое) осуществляется намного быстрее, чем диффузия в твердой фазе, поэтому градиенты концентрации появляются только в зерне [4]. Для описания кинетики в условиях постоянства концентрации сорбтива на поверхности зерна ионита Баррером, а затем Бойдом и Адамсоном использовано уравнение [5]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-\bar{D}n^2\pi^2t/r_0^2) \quad (1)$$

где F - доля превращения вещества, которая является функцией параметра $\bar{D}t/r_0^2$, t - время, в течение которого достигается данная величина F ; n - число слагаемых - целые числа 1, 2, 3... Отношение $V = \bar{D}\pi^2/r_0^2$ - кинетический коэффициент. После его подстановки уравнение (1) принимает вид:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt) \quad (2)$$

Bt - безразмерный параметр, предложенный Бойдом, представляет собой решение задачи диффузии в твердом теле определенной формы, например, шара, тогда r - его радиус. Величины F рассчитаны для любых значений Bt и сведены в таблицы как $F = f(Bt)$. По экспериментально найденным значениям F по таблице [6] находят соответствующие этим F величины Bt и строят зависимость $Bt=f(t)$. Если эта зависимость линейна - лимитирующей стадией является диффузия в фазе сорбента.

Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен величине B , тогда коэффициент диффузии вещества внутри зерна можно рассчитать: $\bar{D} = Br_0^2/\pi^2$, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Уравнение (2) применяется обычно к системам, в которых ионит в исходном состоянии содержит лишь один из обменивающихся ионов. Величина F зависит только от размеров зерна (r_0) и эффективного коэффициента взаимодиффузии внутри ионита. Если зависимость $Bt-t$ нелинейна, значит ощутимо влияние внешнедиффузионного этапа массопереноса, в таком случае (2) нельзя использовать для расчета \bar{D} .

Асимптотическое приближение зависимости F от t в начальный момент обмена при малых степенях заполнения подчиняется закону корня:

$$F = \frac{6}{r_0} \sqrt{\bar{D}t/\pi}, \quad (3)$$

поэтому зависимость $F-\sqrt{t}$ при внутрисферном механизме кинетики линейна. При пленочной кинетике эта зависимость нелинейна.

Это уравнение применимо при $F < 0,05$ и с меньшей точностью - для значений $F \leq 0,3$. Для более высоких значений F нужно использовать таблицы, составленные Бойдом, Адамсоном и Мийерсом [5].

Принято считать, что в сильно разбавленных растворах ($c < 0,003$ моль/дм³) скорость процесса лимитируется пленочной диффузией. В этом случае выполняется зависимость:

$$\ln(1 - F) = -\frac{3Dc^0}{r_0\delta m}t, \quad (4)$$

где F - степень заполнения сорбента; D - коэффициент диффузии вещества через пленку жидкости толщиной δ , покрывающей гранулу сорбента; c^0 и m - концентрация сорбтива в растворе и сорбенте [3]. То есть при пленочном механизме диффузии зависимость $-\ln(1-F) = f(t)$ должна быть линейной, а множитель перед t - равен тангенсу угла наклона этой прямой к оси абсцисс. Его называют кинетическим коэффициентом или константой скорости. Так как не известна и достоверно трудно определяется толщина пленки (от 1 до 100 мкм) [3], то коэффициент диффузии сорбтива в растворе рассчитать корректно весьма сложно.

Экспериментальная часть

Кинетику сорбции некаля изучали методом ограниченного объема. На первом этапе исследований выясняли влияние интенсивности перемешивания раствора на скорость сорбционного процесса. Чем быстрее движутся частицы анионита в жидкости, тем тоньше пленка растворителя на ней. Этим обычно объясняют рост сорбции вещества за равный промежуток времени при ускорении хода мешалки.

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/дм³ (200-203 мг/дм³), колбы помещали на столик встряхивающего аппарата. Продолжительность контакта навесок анионитов с раствором от 15 мин до 4-х часов. По истечении заданного промежутка времени раствор декантировали, и в нем определяли остаточное содержание некаля методом спектрофотометрии или с помощью ионоселективного к АПАВ электрода.

Каждая точка кинетической кривой получена, следовательно, из независимого эксперимента. Число колебаний платформы было равным 100 и 190 в минуту. Кинетические кривые сорбции, полученные для анионитов всех испытанных марок, имеют выпуклую относительно оси абсцисс форму.

Зависимости скорости сорбционного процесса от варианта перемешивания и от концентрации сорбтива исследованы на примере анионита Wofatit AD-41 (полимеризационного типа с частицами правильной сферической формы).

Обсуждение результатов

Кинетические кривые сорбции некаля ($c_0 = 0,15 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) в разном гидродинамическом режиме представлены на рис. 1, а при разной концентрации некаля - на рис. 2.

Увеличение сорбции при усилении перемешивания суспензии разбавленного раствора некаля одинаковой концентрации и гранул сорбента свидетельствует о том, что в данной системе в какой-то мере имеет место внешнедиффузионное лимитирование: уменьшение толщины пленки при ускорении перемешивания жидкости привело к росту интенсивности массопереноса. На основании полученных данных во всех последующих экспериментах скорость перемешивания принята равной 190 об/мин.

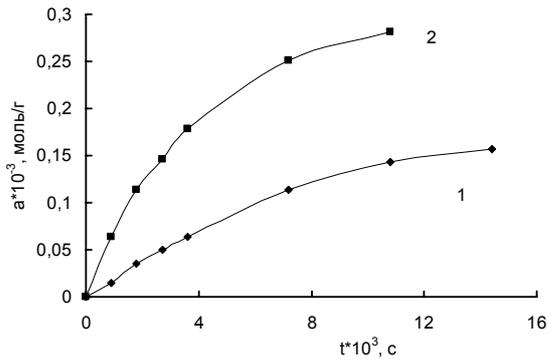


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции некаля анионитом Wofatit АД-41 при разной интенсивности перемешивания: 1- 100; 2 - 190 об/мин

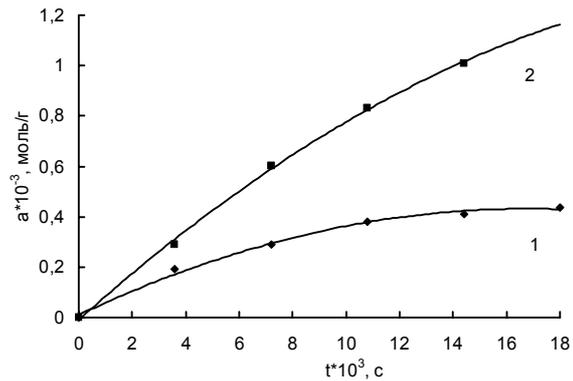


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции некаля анионитом Wofatit АД-41 из растворов разной концентрации: 1 - $0,29 \cdot 10^{-3}$; 2 - $0,59 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

В эксперименте по выявлению влияния концентрации на скорость сорбции величина сорбции должна возрастать с ростом концентрации вещества, что и следует из положения кривых на рис. 2. Для оценки интенсивности сорбции найдены константы скорости процесса графическим способом. Значения k при сорбции из раствора с $c_0 = 0,29 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ равны $1,8 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹; из раствора с $c_0 = 0,59 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ - $2,6 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹, то есть, с ростом концентрации некаля в растворе порядок величины константы скорости не изменился, тем не менее тенденция к ее увеличению прослеживается. Это обстоятельство можно трактовать как фактор, подтверждающий внешнедиффузионный механизм кинетики, что обычно объясняют ростом градиента концентрации сорбтива в диффузионном слое при увеличении его концентрации во внешнем растворе, то есть в пленке жидкости на поверхности частиц сорбента [4].

Факт влияния внешнего массопереноса на скорость сорбции можно проверить, опираясь на теоретические положения, согласно которым, как сказано выше, при пленочном механизме диффузии зависимость $-\ln(1-F) = f(t)$ должна быть линейной. Если имеет место смешанный механизм кинетики, то есть когда в начале процесса лимитирующей стадией является преодоление поверхностной пленки жидкости, а при определенной степени заполнения сорбтивом твердой фазы массоперенос тормозит процесс выравнивания градиента концентрации в сорбенте, то зависимость $-\ln(1-F) = f(t)$ становится нелинейной.

На рис. 3 представлены кинетические кривые сорбции некаля в координатах $-\ln(1-F) - t$ при разной температуре. В начальный момент (при малых значениях F), зависимость линейна, аппроксимируется уравнением (4). При увеличении F кривая становится нелинейной, что свидетельствует об увеличении влияния внутридиффузионного массопереноса в сорбционный процесс при некоторой степени заполнения.

В случае преобладания внутрисферного лимитирования кинетические кривые аппроксимируются уравнениями (2) и (3). Линейность данных зависимостей при степени заполнения до $F = 0,25 \div 0,3$, подчеркнутая прерывистыми линиями (рис. 3), означает, что внутридиффузионное лимитирование сорбционного процесса имеет место, поэтому уравнения (2) и (3) могут быть использованы для расчета коэффициента диффузии некаля в ионите.

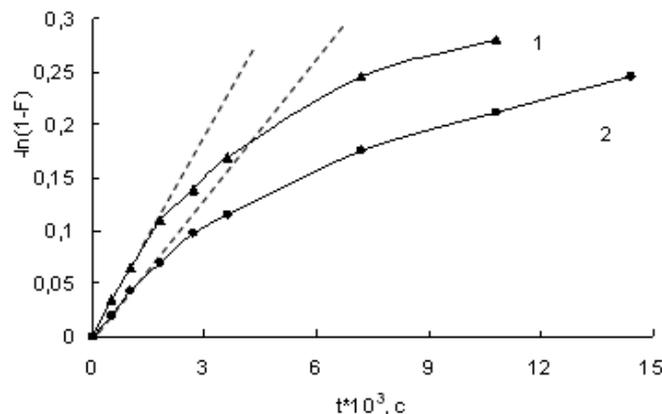


Рис. 3. Зависимость $-\ln(1-F)$ от времени для реакции сорбции никеля анионитом Wofatit АД-41 при разной температуре: 1 - 308; 2 - 283 К

На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости параметров: F как функция \sqrt{t} и Bt как функция t .

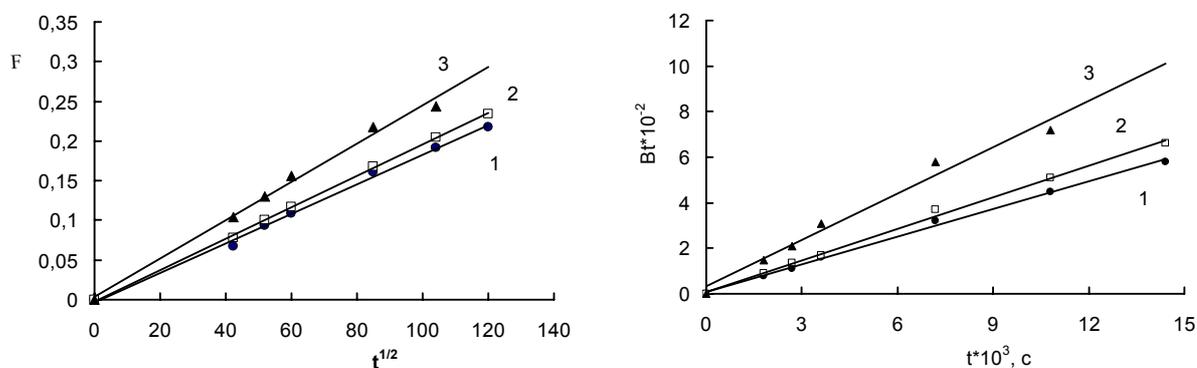


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции никеля анионитом Wofatit AD-41 в функциональных координатах при температуре 283 (1), 289 (2) и 308 (3) К

Линейность данных зависимостей подтверждает факт наличия внутридиффузионного лимитирования сорбционного процесса.

Надежным методом экспериментального выявления лимитирующей стадии сорбционного процесса является также метод прерывания контакта фаз, в процессе проведения которого сорбент как можно быстрее извлекают из раствора, затем, по прошествии некоторого времени, вновь переносят в раствор и продолжают эксперимент [1].

Сущность такой проверки заключается в следующем. За время проведения опыта молекулы сорбтива локализируются на поверхности гранул сорбента, при этом его концентрация по радиусу к центру зерна уменьшается, то есть возникает градиент концентрации в твердой фазе. После извлечения навески сорбента из рабочего раствора за время паузы молекулы вещества диффундируют внутрь гранулы и распределяются относительно равномерно по ее объему, в результате чего на поверхности твердой частицы появляются зоны, не занятые поглощаемым веществом.

При возобновлении эксперимента молекулы сорбтива располагаются на поверхности зерна ионита, что происходит быстрее, чем сорбция в порах, поэтому после паузы поглощение вещества протекает с большей скоростью.

В проведенном нами эксперименте (пауза 120 мин) этот факт четко прослеживается по заметному уменьшению концентрации некаля в контактирующем растворе после паузы. Для наглядности параллельно проведен эксперимент без прерывания контакта фаз (рис. 5, кривая 1). В этом случае концентрация некаля в фильтрате изменяется равномерно за равные промежутки времени, поэтому зависимость $c_i - t$ практически линейная.

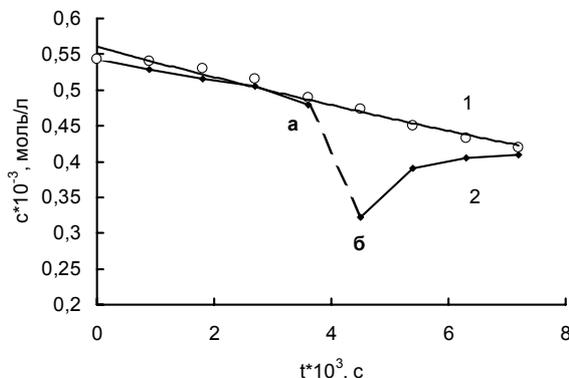


Рис. 5. Изменение концентрации некаля в растворе при сорбции анионитом Wofatit AD-41 без прерывания опыта (1) и с прерыванием на 2 ч (2): а - момент разделения фаз; б - момент их соединения.

Видно, что после возобновления контакта анионообменника и раствора остаточная концентрация некаля в растворе резко уменьшилась, то есть скорость его поглощения ионитом возросла, что свидетельствует о внутридиффузионном механизме кинетики. Скорость сорбции, рассчитанная как $\Delta c/\Delta t$, до прерывания опыта составила $1,8 \cdot 10^{-5}$ ммоль \cdot с $^{-1}$, а после паузы (участок кривой "аб") - $1,7 \cdot 10^{-4}$ ммоль \cdot с $^{-1}$, то есть на порядок больше.

Справедливость вывода о наличии внутридиффузионной кинетики подтверждает также эксперимент в динамических условиях, проведенный на слое загрузки высотой 10 см при скорости потока 10 м/ч. Масса воздушносухого анионита Wofatit AD-41 в С1-форме - 1,3 г; хроматографическая колонка с площадью сечения $0,5 \text{ см}^2$; концентрация раствора некаля на входе в колонку $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм 3 ; температура 293-298 К.

Выходные кривые (рис. 6) представлены в координатах: c/c_0 - объем пропущенного раствора, выраженный в объемах загрузки колонки ($\text{см}^3/\text{см}^3$), где c и c_0 - концентрация некаля в исходном растворе и фильтрате.

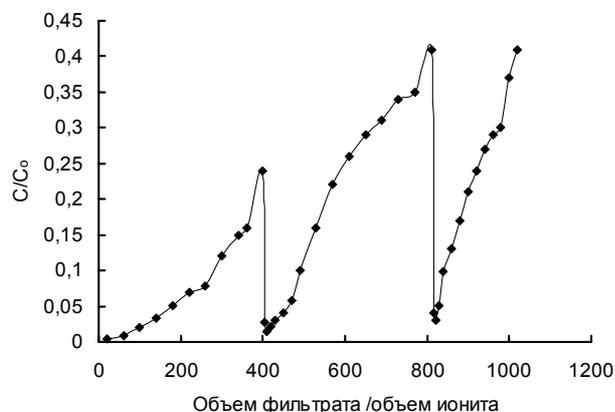


Рис. 6. Выходная кривая сорбции некаля анионитом Wofatit AD-41-C1 с двумя паузами в течение фильтроцикла

После пропускания 400 объемов раствора «проскок» некаля в фильтрат составил 25 %. В этот момент фильтрование прекратили на 48 часов. При возобновлении процесса в начале фильтроцикла эффективность сорбции составила около 99 %, то есть проскок не превысил 1 %. В конце фильтрации такой же порции раствора в фильтрате определено 40 % некаля от исходного количества. Общая сорбция составила 0,72 ммоль/г.

Представленные экспериментальные данные (рис. 5, 6) позволяют уверенно судить о наличии внутридиффузионного торможения массопереноса некаля в ионите, из чего следует правомерность расчета коэффициента его диффузии в зерне по уравнениям (2) и (3). Зависимость их значений от ионной формы анионита и температуры отражает рис. 7.

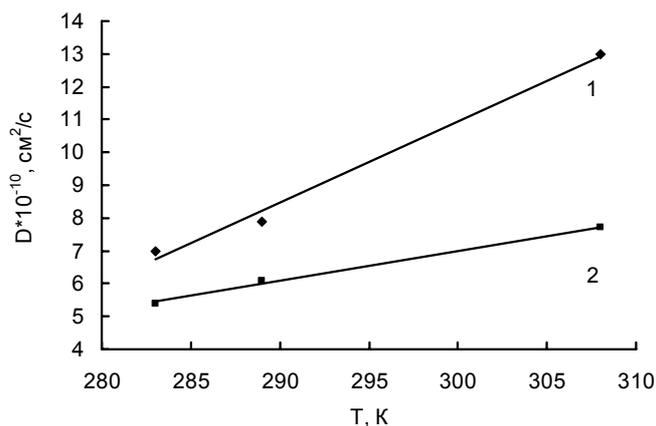


Рис. 7. Зависимость коэффициента внутренней диффузии некаля в анионите Wofatit AD-41 от температуры при сорбции на Cl^- (1) и OH^- (2) форме

Из положения кривых на рис. 7 следуют два вывода: с повышением температуры можно ускорить массоперенос; анионит в хлоридной форме должен сорбировать некаль при прочих равных условиях более интенсивно, чем в гидроксидной форме, что, и показано нами ранее в работе [7]. Рассчитанные коэффициенты диффузии для анионитов, использованных в работе (AB-17-2П, ЭДЭ-10П, АН-31, PuroliteA100), в зависимости от вида противоиона и температуры укладываются в интервале значений $10^{-10} \div 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что характерно для больших органических молекул.

Заключение

Экспериментальные данные, полученные в результате исследования кинетики сорбции некаля в статических и динамических условиях, а также проведенная математическая обработка кинетических кривых, позволившая установить факт аппроксимации уравнений кинетики, справедливых в случае чисто внешедиффузионного и внутридиффузионного лимитирования, дает основание считать, что при смешаннодиффузионном лимитировании основную роль играет массоперенос в фазе анионообменника.

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. - 338 с.
2. Петрова Л.Я. Кинетика сорбции метиленового голубого на натриевой форме карбоксиметилцеллюлозы //Сб. «Иониты и ионный обмен». М.: Наука, 1966. С. 124.
3. Риман В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. 375 с.
4. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. - 336 с.
5. Бойд Д.Е. Хроматография. Метод разделения ионов / Д.Е. Бойд, А.В. Адамсон, Л.С. Майерс. - М.: ИИЛ, 1949. - 333 с.
6. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. - М.: Химия, 1976. - 208 с.
7. Славинская Г.В., Ковалева О.В. Исследование закономерностей кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия полиэлектролитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 4. С. 521-528.

Куренкова Ольга Валерьевна - аспирантка кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж тел. (4732)36-93-50

Славинская Галина Владимировна - д.х.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732)36-93-50

Kurenkova Olga V. - post graduate of the chair of chemistry department of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh, e-mail: kovov84@mail.ru

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