



УДК 541.183

Исследование кинетики сорбции ионов кобальта и никеля фосфорсодержащим катионитом

Алосманов Р.М.

Бакинский государственный университет, Баку

Поступила в редакцию 25.12.2009 г.

Аннотация

Исследованы закономерности кинетики сорбции ионов кобальта и никеля на фосфорсодержащем катионите. На основании полученных результатов установлено, что лимитирующей стадией процесса является как внешняя, так и внутренняя диффузия. Наряду с этим, определенный вклад в общую скорость процесса вносит и стадия взаимодействия сорбируемых ионов с функциональными группами катионита.

Ключевые слова: фосфорсодержащий катионит, кобальт, никель, кинетика

Regularities of the cobalt and nickel ions sorption kinetics onto phosphorus-containing cationite have been investigated. On the basis of obtained results have been determined that the limitative stage of reaction is both internal and external diffusion. Moreover the interaction of sorbed ions with functional groups of cationite brings the definite contribution to the general rate of processes.

Key words: phosphorus-containing cationite, cobalt, nickel, kinetics

Введение

Для решения технологических задач, связанных с получением высокочистых веществ в процессах разделения, извлечения, концентрирования редких и цветных металлов, необходимо использовать комплексообразующие иониты, обладающие большим сродством к поливалентным и тяжелым металлам. К таким катионитам относятся и фосфорсодержащие с фосфорнокислыми группами [1,2].

Исследование кинетики сорбции позволяет установить скорость достижения равновесия, максимальную рабочую емкость ионита для раствора определенного состава и механизм взаимодействия ионов металлов с ионитом при сорбции.

В настоящей работе изучена кинетика сорбции ионов кобальта (II) и никеля (II) из водных растворов фосфорсодержащим катионитом в статических условиях.

Эксперимент

Катионит был получен на основе промышленного полимера – бутадиенового каучука марки СКД реакцией окислительного хлорфосфорилирования под действием PCl_3 в присутствии кислорода с последующим гидролизом полученного модификата. Условия синтеза и кислотно-основные характеристики катионита

приведены в ранее опубликованных работах [3,4]. Предварительно, катионит в H^+ форме перед началом работы был просеян и разделен на фракции 0,4-0,43 мм.

Соли, кислоты и основания классификации «х.ч.» или «ч.д.а.» использовали без дополнительной очистки.

Рабочие растворы нитратов кобальта и никеля готовили растворением навески $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в соответствующем количестве дистиллированной воды.

Значение pH в растворах устанавливали с помощью ацетатно-аммиачного буферного раствора.

Для исследования кинетики сорбции применяли метод ограниченного объема [5] и использовали установку, включающую в себя термостат и реактор с мешалкой вместимостью 1 литр. В реактор помещали заранее приготовленный раствор в количестве 0.9 л с концентрацией компонентов $2 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Опыты проводились при постоянной температуре $(22 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C})$ и $\text{pH}=6$. Значение кислотности среды является оптимальным и определяется предварительно. Катионит в количестве 3.0 г (в пересчете на абсолютно сухой) помещался в раствор в набухшем состоянии. Анализ всех растворов на содержание элементов проводился спектрофотометрическим методом [6]. Объем отобранных проб за время опыта не превышал 2 % от общего количества.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены интегральные кинетические кривые сорбции ионов никеля (II) и кобальта (II) на исследуемом фосфорсодержащем катионите. Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что достижение равновесия в системах «катионит - раствор соли никеля (II) или кобальта(II)» осуществляется в течение 90-105 минут.

Известно, что сорбционный процесс имеет сложный и многостадийный характер, и рассмотрение всех стадий этого процесса вкуче трудно осуществимо. Поэтому, обычно, прибегают к ряду упрощений, используя принцип лимитирующей стадии [5].

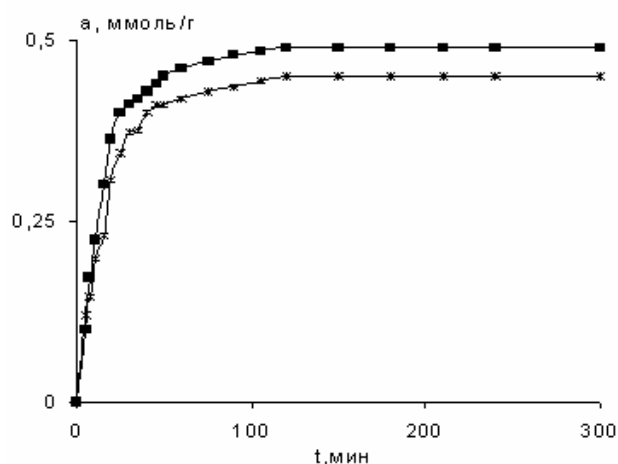


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов фосфорсодержащим катионитом: $C_{Me(II)}=2 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$, $t=22 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$, $V \cdot g^{-1}=0.3 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1}$, $\text{pH}=6$,
 ■ – Co(II); × – Ni(II)

С целью определения лимитирующей стадии кинетического процесса, сначала, экспериментальные данные были обработаны по уравнению (1), которое характерно для внешнедиффузионных процессов [5]. При этом исходили из того, что в области низких концентраций ($C \leq 10$ ммоль·дм⁻³) скорость сорбции ионов металлов в результате комплексообразования определяется диффузией ионов в жидкостной пленке, окружающей частицы ионита [1].

$$\ln(1-F) = -\gamma \cdot t, \quad (1)$$

где F - скорость достижения равновесия, рассчитываемая по формуле $F = \frac{a_t}{a_\infty}$; γ -

некоторая величина, постоянная для данных условий; t - время.

Зависимость $-\ln(1-F) = f(t)$ приведена на рис. 2. Как видно из рисунка, только на начальных участках зависимости наблюдается прямолинейный характер функции $-\ln(1-F) = f(t)$. В дальнейшем, кинетические кривые не выдерживают критерия чисто «внешнедиффузионного» механизма. Это свидетельствует о том, что вначале сорбционный процесс на указанном катионите протекает по внешнедиффузионному механизму, а по мере его протекания влияние внешнедиффузионного фактора падает, а внутридиффузионного, наоборот, возрастает. Это означает, что процесс протекает в смешаннодиффузионном режиме, т.е. контролируется диффузией в пленке раствора и диффузией в зерне катионита [7].

Доказательством того, что стадией, лимитирующей сорбционный процесс, является внутренняя диффузия, служит соблюдение прямолинейной зависимости в координатах $a_t - t^{1/2}$. Количество сорбированных ионов как функция времени, при диффузионно-контролируемом процессе может быть выражено уравнением (2) [8].

$$a_t = k_d \cdot t^{1/2}, \quad (2)$$

где a_t - количество сорбированного иона на единицу массы сорбента, ммоль·г⁻¹; k_d - константа скорости внутренней диффузии, ммоль·г⁻¹·мин^{-0.5}; t - время, мин.

Зависимости $a_t = f(t^{1/2})$ приведены на рис. 3.

Как видно из рисунка, указанные зависимости являются мультилинейными, не пересекают начало координат и описываются уравнением (3)

$$a_t = k_d \cdot t^{1/2} + A, \quad (3)$$

где A - отрезок отсекаемый зависимостью $a_t = f(t^{1/2})$ на оси ординат.

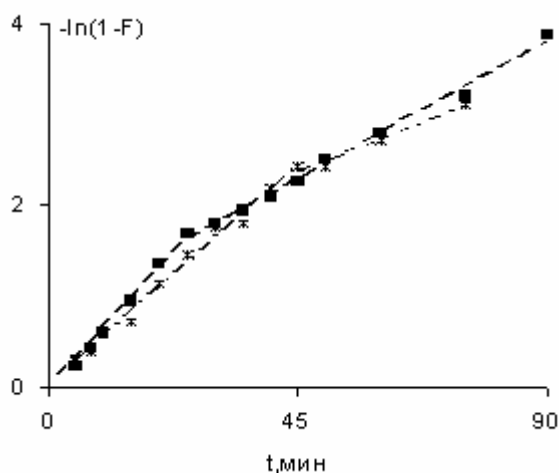


Рис. 2. Зависимость $-\ln(1-F)$ от времени t для сорбции ионов металлов

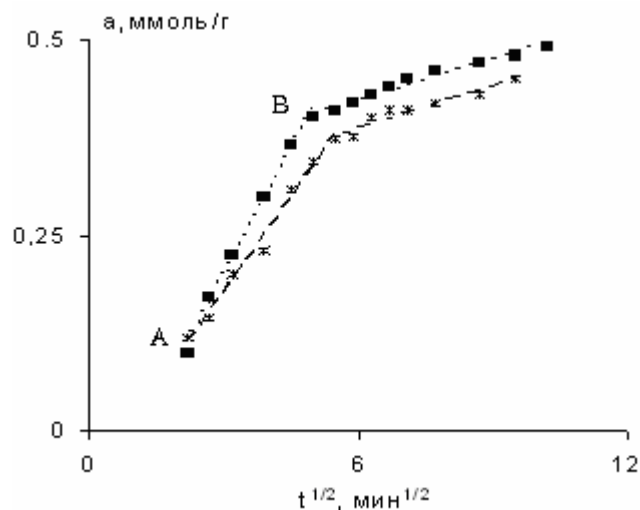


Рис. 3. Зависимость $a_t - t^{1/2}$ для сорбции ионов металлов

Отрезок от начала координат до начала зависимости относится к диффузии сорбата из раствора к поверхности катионита через пленку (внешнедиффузионная кинетика), второй участок (AB) характеризует диффузию в зерне [9,10]. Это позволяет сделать вывод о том, что сорбционный процесс контролируется и внутренней, и внешней диффузией. В данном случае, кинетические параметры, соответствующие внутренней диффузии, характеризуются углом наклона второго участка. Отрезок, отсекаемый продолжением этой прямой линии на оси ординат, пропорционален толщине пленки, окружающей зерно ионообменника [10-12].

Константы скорости внешней и внутренней диффузии представлены в табл. 1.

Таблица 1. Константы скорости внешней и внутренней диффузии

Ионы металлов	Константы скорости внешней диффузии		Константы скорости внутренней диффузии		
	γ	Γ	$k_d, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-0.5}$	A	Γ
Ni(II)	$5.48 \cdot 10^{-2}$	0.9899	$8.01 \cdot 10^{-2}$	-0.0632	0.9878
Co(II)	$6.52 \cdot 10^{-2}$	0.9865	$10.69 \cdot 10^{-2}$	-0.1229	0.9936

Γ -коэффициент корреляции

Учитывая, что исследуемый катионит является комплексообразующим, сорбция с его участием, может сопровождаться реакциями комплексообразования. При этом, химическая реакция, протекая достаточно медленно, может оказаться стадией, определяющей скорость обмена [13].

Поэтому, следующим этапом обработки кинетических кривых было применение моделей, позволяющих выявить вклад химической стадии в процесс сорбции.

Одними из широко используемых моделей для описания сорбции в системе «раствор – твердое тело» являются модели псевдо-первого порядка и псевдо-второго порядка [14], которые представлены в линейной форме в уравнениях (4) и (5) соответственно.

$$\ln(a_e - a_t) = \ln a_e - k_1 \cdot t \quad (4)$$

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 \cdot a_e^2} + \frac{1}{a_e} \cdot t, \quad (5)$$

где a_e и a_t - количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t , ммоль·г⁻¹; k_1 - константа скорости сорбции модели псевдо-первого порядка, мин⁻¹; k_2 - константа скорости сорбции модели псевдо – второго порядка, г·(ммоль·мин)⁻¹.

На рис. 4 представлены зависимости $\ln(a_e - a_t) - t$ и $\frac{t}{a_t} - t$. Видно, что кинетические уравнения псевдо-первого порядка удовлетворительно описывают экспериментальные данные только на начальных стадиях процесса, а модель псевдо-второго порядка во всем изучаемом интервале времени.

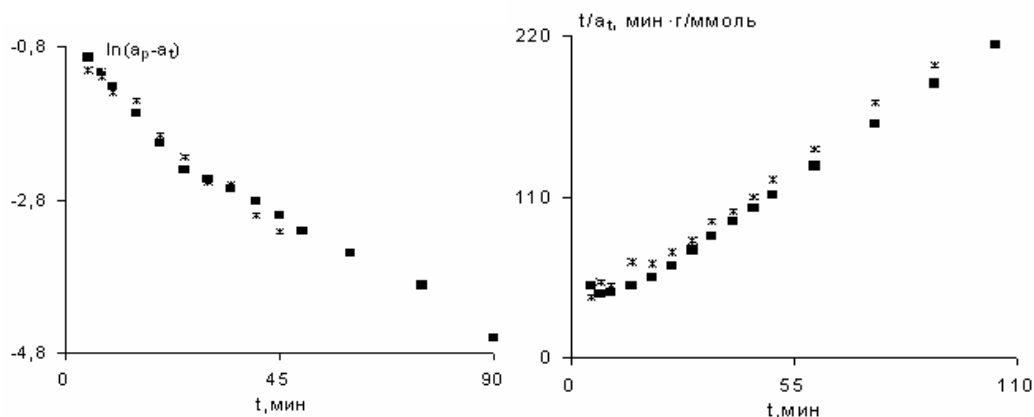


Рис.4. Зависимости $\ln(a_e - a_t) - t$ и $\frac{t}{a_t} - t$ для сорбции ионов металлов

В таблице 2 представлены значения параметров моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка.

Таблица 2. Параметры кинетических моделей сорбции ионов кобальта и никеля на фосфорсодержащем катионите

Ионы металлов	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
	a	k_1	τ	a	k_2	τ
Ni(II)	0.352	0.0427	0.9600	0.540	0.112	0.9919
Co(II)	0.340	0.0408	0.9662	0.567	0.123	0.9890

Итак, в результате обработки кинетических кривых сорбции ионов кобальта и никеля на фосфорсодержащем катионите установлено, что механизм процесса довольно сложен. Низкая концентрация раствора соли металлов (II) (2 ммоль·дм⁻³) приводит к тому, что пленочная диффузия вносит свой вклад в общую скорость процесса, а смешаннодиффузионный механизм свидетельствует также и о вкладе диффузии в зерно катионита. Наряду с этим, определенный вклад в общую скорость процесса вносит и стадия взаимодействия сорбируемых ионов с функциональными группами катионита.

Таким образом, обработка экспериментальных данных формальными кинетическими уравнениями показала, что в ходе процесса сорбции наблюдается суммарный эффект диффузии и химической реакции.

Список литературы

1. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. - М.: Химия, 1980. – 336 с.
2. Копылова В.Д., Меквабишвили Т.В., Гефтер Е.Л. Фосфорсодержащие иониты.–Воронеж, Изд. ВГУ, 1992, 192 с.
3. Азизов А.А., Алосманов Р.М., Меликова А.Я., Магеррамов А.М. Фосфохлорирование полибутадиена трёххлористым фосфором в присутствии кислорода. // Известия Вузов «Химия и хим. Технология», 2003, Т.46, Вып.6, с. 25-27.
4. Алосманов Р.М. Мамедов Г.Г. Азизов А.А. и др. Исследование кислотно-основных свойств фосфорсодержащего полимерного сорбента на основе полибутадиена // Известия вузов «Химия и химическая технология».–2008.– 51, №2.–С. 121-123.
5. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. - М., Химия, 1976.-286 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. С. 447.
7. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. -Л.: Химия, 1960.- 336с.
8. Li N., Bai R. Copper adsorption on chitosan – cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms.// *Separ. Purific. Technol.*2005.V.42.N 3, p.237-247.
9. Wang S., Li H. Kinetic modeling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. // *Dyes Pigments.* 2007.V.72.N 3, p.308-314.
10. Guibal E., Milot C., Tobin J.M.Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies.// *Ind. Eng.Chem.Res.* 1998.V.37.N 4, p.1454-1463.
11. Cestari A.R., Vieira E.F.S., Pinto A.A. et.al. Multistep adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid. 1. Comparative kinetic data from liquid- and solid-phase models.// *J. Colloid Interf. Sci.* 2005.V.292.N 2, p.363-372.
12. Wang S., Li H., Xu L. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater.// *J. Colloid Interf. Sci.* 2006.V.295.N 1, p.71-782.
13. Ионный обмен. Под ред. Маринского Я. М.:Мир, 1968, 567 с.
14. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan//*J.Chem.Technol.Biotechnol.* 2003. V.78. N5. P.562-571.

Алосманов Расим Мирали оглы – доцент кафедры Химии высокомолекулярных соединений, Баку

Alosmanov Rasim M. – associate professor, Department of High Molecular Compounds chemistry, e-mail: r_alosmanov@rambler.ru