



УДК 544.726 : 546.763

Кинетика сорбции-десорбции хрома(III) на иминодиацетатном ионите Purolite S930Plus

Блохин А.А., Ледовской И.С., Мурашкин Ю.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 20.05.2011 г.

Аннотация

Изучено влияние размера зерен ионита, интенсивности перемешивания и температуры на кинетику сорбции хрома(III) на макропористом иминодиацетатном ионите Purolite S930Plus из 0,5 М раствора Na_2SO_4 и на кинетику десорбции хрома(III) из ионита 1 М раствором H_2SO_4 . Дана оценка значений эффективных энергий активации процессов сорбции и десорбции хрома(III) ($44,3 \pm 5,9$ кДж/моль и $65,9 \pm 4,7$ кДж/моль соответственно). На основании значений эффективных энергий активации и хода зависимостей $-\lg(1-F)$ от t и F от \sqrt{t} сделано заключение, что скоростьлимитирующими стадиями процесса сорбции хрома(III) на ионите Purolite S930Plus могут являться одновременно внутренняя диффузия и химическая реакция, в то время как скоростьюлимитирующей стадией его десорбции является химическая реакция.

Ключевые слова: хром(III), сорбция, десорбция, ионит, кинетика

The influence of the granules size, stirring intensity and temperature on the kinetic of the sorption of Cr(III) with the iminodiacetic ion exchanger Purolite S930Plus out of 0,5 M solution Na_2SO_4 and its desorption out of this exchanger by 1 M solution H_2SO_4 have been investigated. The estimation of values of effective activation energies of processes of the sorption and the desorption of Cr(III) ($44,3 \pm 5,9$ kJ/mol and $65,9 \pm 4,7$ kJ/mol accordingly) has been given. On the basis of values of effective activation energies and the motion of dependences $-\lg(1 - F)$ from t and F from \sqrt{t} it has been done conclusion, that the speed limiting stage of the process of the sorption of chrome(III) on the ion-exchanger of Purolite S930Plus could be simultaneously the internal diffusion and the chemical reaction, while the speed limiting stage of the desorption of Cr(III) was the chemical reaction.

Keywords: chromium(III), sorption, desorption, kinetics

Введение

При попытках применить методы ионообменной сорбции для выделения из растворов хрома(III) зачастую возникают затруднения, связанные с тем, что хром(III) присутствует в растворах в виде кинетически инертных соединений. По данным Херинга [1], процессы сорбции хрома(III) на аминацетатных и иминодиацетатных ионитах и его десорбции при комнатной температуре протекают с крайне низкой скоростью, и что повышение температуры позволяет существенно увеличить скорость этих процессов. Однако в более поздней литературе авторы настоящего сообщения не обнаружили публикаций, посвященных детальному

исследованию кинетики сорбции и десорбции хрома(III) на комплексообразующих ионитах.

Целью настоящей работы и явилось изучение равновесия и кинетики сорбции-десорбции хрома(III) на комплексообразующих ионитах с иминодиацетатными группами на примере ионита Purolite S930Plus.

Эксперимент

Объектом исследований явился товарный макропористый ионит на полистирольной матрице с иминодиацетатными функциональными группами Purolite S930Plus (далее S930Plus). Ионит предварительно был переведен в форму внутренней соли и рассеян на фракции 0,25–0,5 и 0,5–1,0 мм во влажном (набухшем) состоянии. Кинетика сорбции-десорбции хрома(III) изучалась по методу ограниченного объема [2]. Сорбция велась из 0,5 М раствора Na_2SO_4 , содержащего 0,02 моль/л сульфата хрома(III). Для стабилизации состояния хрома(III) исходный раствор был предварительно выдержан на водяной бане при температуре 80°C в течение 12 ч. При изучении кинетики сорбции в стакан вводился исходный раствор объемом 100 мл, стакан с раствором помещался в термостат и выдерживался до достижения заданной температуры. Затем в раствор вводилась навеска ионита 1,0 г в пересчете на сухую массу определенного зёрнения, и включалась лопастная мешалка. Через определенные промежутки времени отбирались пробы раствора, которые анализировались на содержание хрома. Значения равновесной емкости ионитов определялись по изменению концентрации хрома(III) в растворах после их контакта с ионитами при перемешивании при заданной температуре в течение 40–90 ч (в зависимости от температуры). Предварительные опыты показали, что этого времени контакта более чем достаточно для установления равновесия. Кинетика десорбции хрома(III) 1 М раствором серной кислоты изучалась на предварительно насыщенных до близкой емкости (1,12–1,32 ммоль/г) по хром(III) навесок ионитов. Навеска насыщенного ионита (1 г в пересчете на сухую массу) предварительно отмывалась от сорбата дистиллированной водой, подсушивалась на фильтре и вводилась в стакан, в котором содержалось 100 мл 1 М раствора серной кислоты, термостатированного при заданной температуре, после чего включалась лопастная мешалка, и начинался отбор проб. Расчет значений емкости ионита, достигаемой в каждый момент времени, или степени десорбции проводился с учетом изменения объема раствора за счет отбираемых проб.

Концентрация хрома(III) в растворах определялась фотоколориметрическим методом по интенсивности окраски его комплекса с ЭДТА [3] путем измерения оптической плотности при 540 нм на фотоколориметре КФК-2МП

Результаты и их обсуждение

Предварительно были определены значения равновесной емкости ионита Purolite S930Plus по хром(III) при сорбции из раствора приведенного выше состава в зависимости от температуры, которые приведены в табл. 1.

Следующая серия экспериментов была посвящено непосредственно изучению кинетики сорбции хрома(III) на ионите Purolite S930Plus. Вначале было изучено влияние размера гранул ионита и скорости вращения мешалки на скорость сорбции хрома(III) при температуре 20 °С (рис. 1).

Таблица 1. Равновесная емкость иминодикарбоксильного ионита S930Plus при разных температурах

Температура, °С	Емкость по хрому(III), ммоль/г
20	1.12
30	1.17
40	1.23
50	1.28
60	1.32

Как следует из рис.1, на скорость сорбции хрома(III) на ионите S930Plus практически не оказывают влияния ни размер гранул ионита, ни интенсивность перемешивания, что позволяет предположить, что скоростьюлимитирующей стадией процесса сорбции является химическая реакция. В пользу этого предположения свидетельствует и тот факт, что на скорость сорбции хрома(III) сильное влияние оказывает температура (рис. 2). (Влияние температуры на скорость сорбции хрома(III) было изучено на ионите зернением 0,5–1,0 мм при поддержании постоянной скорости вращения мешалки 200 об./мин.).

На основании полученных первичных экспериментальных данных были построены критериальные зависимости $-\lg(1-F)$ от t и F от \sqrt{t} , которые приведены на рис.3.

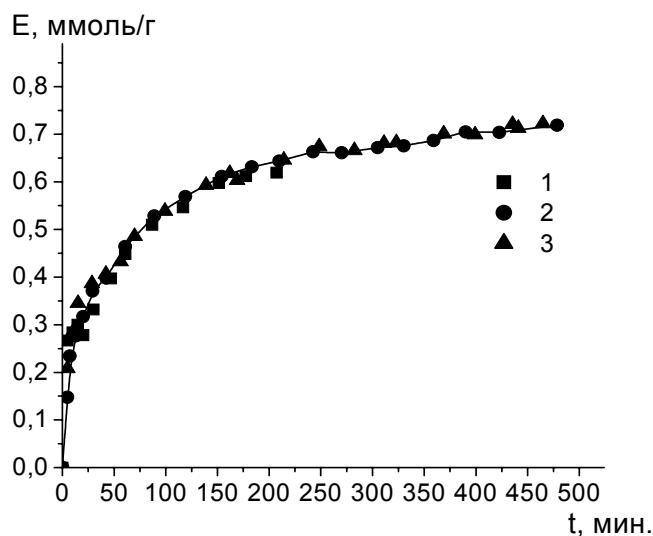


Рис. 1. Зависимость емкости ионита S930Plus по хрому(III) от времени при различных значениях скорости вращения мешалки и диаметра зерен ионита при температуре 20 °С: 1 – $\omega = 200$ об./мин., $d = 0,5-1,0$ мм; 2 – $\omega = 200$ об./мин., $d = 0,25-0,5$ мм; 3 – $\omega = 300$ об./мин., $d = 0,5-1,0$ мм

Обработка первичных экспериментальных данных привела к неоднозначным результатам: ход зависимостей $-\lg(1-F)$ от t , типичный для внутридиффузионных процессов, казалось бы, свидетельствует о том, что скоростьюопределяющей стадией сорбции хрома(III) должна являться внутренняя диффузия, но отклонения от прямых на начальных участке зависимостей F от \sqrt{t} , наоборот, говорит о том, что скоростьюлимитирующей стадией этого процесса должна являться внешняя диффузия или химическая реакция [4, 5]. Исходя из этого, с учетом приведенного ниже значения энергии активации сорбционного процесса, естественным было

предположить, что скорость процесса сорбции хрома(III) на ионите S930Plus может лимитироваться одновременно внутренней диффузией и скоростью химической реакции, т. е. скорости этих двух стадий близки.

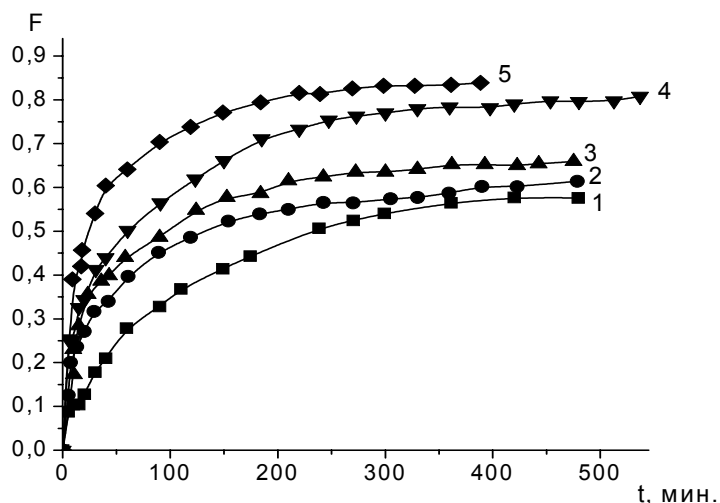


Рис. 2. Зависимость степени достижения равновесия при сорбции хрома(III) на ионите S930Plus от времени при температурах °С: 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 60 (5)

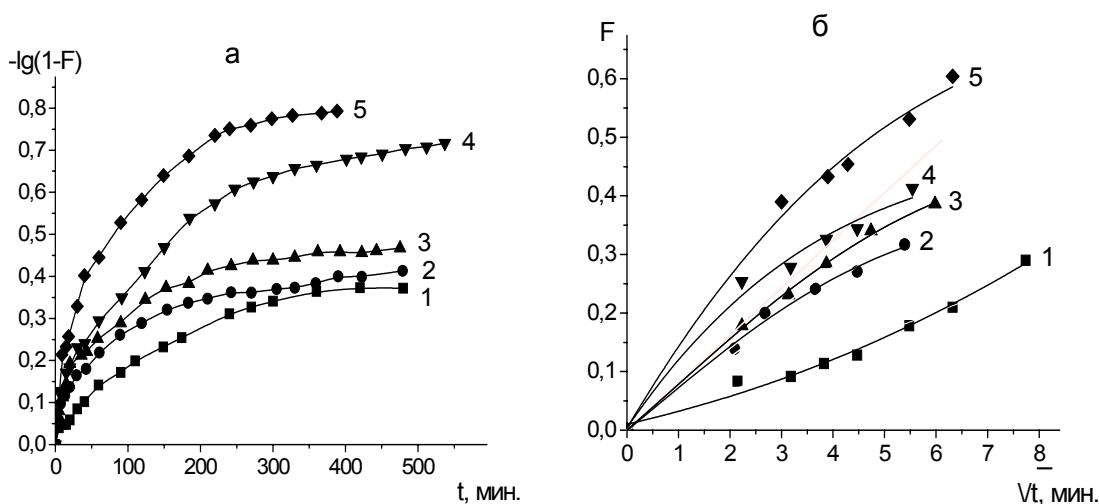


Рис. 3. Зависимости $-\lg(1-F)$ от t (а) и F от \sqrt{t} (б) при сорбции хрома(III) на ионите S930Plus при температурах, °С: 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 60 (5)

На основании температурной зависимости логарифмов времени полусорбции (рис. 3) была произведена оценка значения эффективной энергии активации процесса сорбции хрома(III), которое составило $44,3 \pm 5,9$ кДж/моль.

Полученное значение эффективной энергии активации свидетельствует о том, что скоростью лимитирующей стадией процесса сорбции хрома(III) на иминодиацетатном ионите S930Plus не может быть внешняя диффузия, поскольку значения энергии активации при внешнеллимитирующей кинетике не должны превышать 15 кДж/моль [2, 4]. Значения энергии активации, характерные для внутридиффузионных процессов, не могут превышать 50 кДж/моль [6]. Значения энергии активации процессов, скоростью определяющей стадией которых является химическая реакция, как правило, еще выше. Таким образом, определенное в работе

значение эффективной энергии активации процесса сорбции хрома(III) на иминодиацетатном ионите S930Plus находится на верхней границе значений, характерных для внутридиффузионных процессов. Поэтому вполне вероятно, что скорость процесса сорбции хрома(III) на этом ионите зависит как от скорости диффузии хрома(III) внутри зерен ионита, так и от скорости химической реакции, т. е. скорости этих двух стадий соизмеримы.

Следующим этапом явилось изучение кинетики десорбции хрома(III), сорбированного ионитом S930Plus, 1 М раствором H_2SO_4 . Оказалось, что скорость достижения равновесия при десорбции хрома(III) из ионита зависит от температуры в еще большей степени, чем скорость сорбции. Предварительные опыты показали, что скорость десорбции хрома(III) при комнатной температуре крайне низка и заметно увеличивается с повышением температуры. Тем не менее, при контактировании насыщенного хромом(III) ионита с 1 М раствором серной кислоты при комнатной температуре в течение 2 месяцев произошла практически полная десорбция хрома. Таким образом, при проведении десорбции при любой температуре (во всяком случае, начиная с 20 °С) достигается полная десорбция хрома(III). При проведении десорбции при температуре 60 °С полная десорбция хрома(III) достигается за 4 ч.

Экспериментальные данные по изучению кинетики десорбции хрома(III) приведены на рис. 4. Из него следует, что ни размер гранул ионита, ни интенсивность перемешивания не оказывают влияния на скорость десорбции хрома(III).

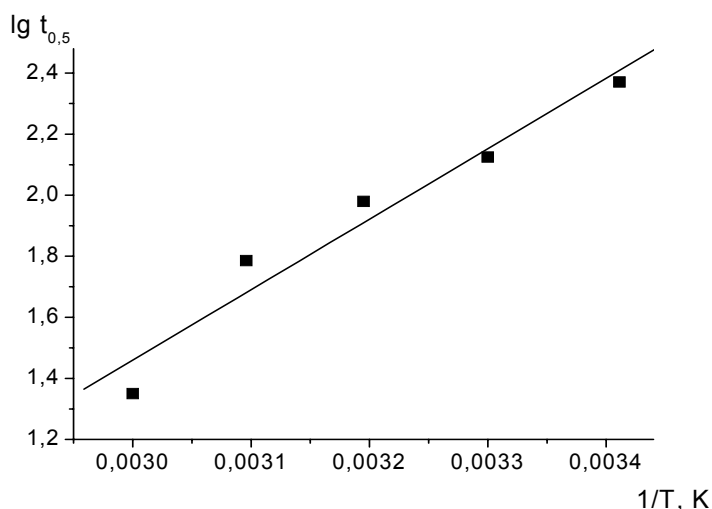


Рис. 4. Зависимость времени полусорбции хрома(III) от температуры

Далее были построены критериальные зависимости $-\lg(1-F)$ от t и F от \sqrt{t} при десорбции хрома(III), которые приведены на рис.5-6.

Как видно из рис. 6 зависимости $-\lg(1-F)$ от t представляют собой прямые, зависимости F от \sqrt{t} начинают отклоняться от прямых уже при низких значениях F . Такой ход критериальных зависимостей характерен для процессов, протекающих во внешнедиффузионной области, или процессов, контролируемых скоростью химической реакции [4, 5].

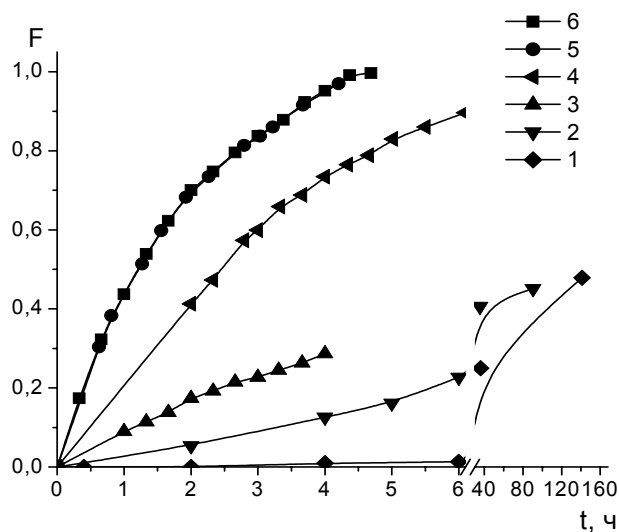


Рис. 5. Зависимость степени достижения равновесия при десорбции хрома(III) из ионита S930Plus от времени при температурах, °С: 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 60 (5) и зернении, мм: 0,5–1,0 (1–5) и 0,25–0,5 (6)

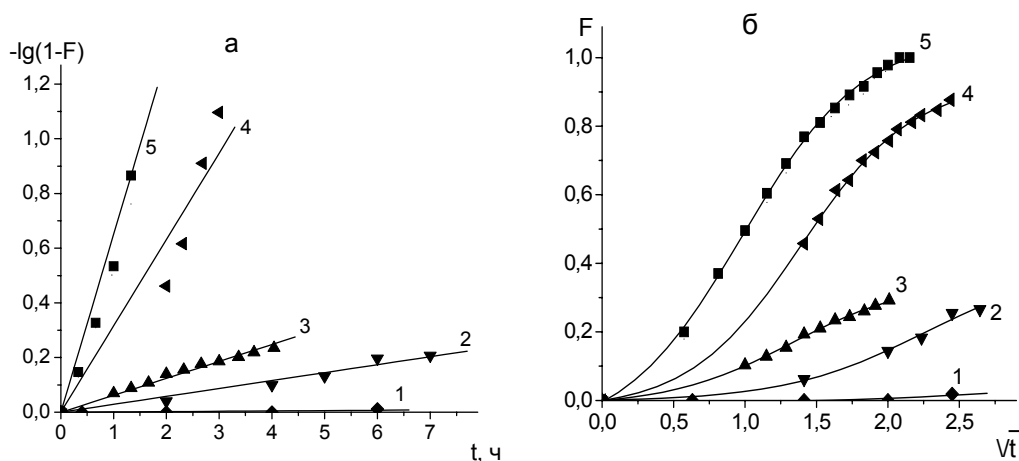


Рис. 6. Зависимость $-\lg(1-F)$ от t (а) и F от \sqrt{t} (б) при десорбции хрома(III) из ионита S930Plus при температурах, °С: 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 60 (5) и зернении 0,5–1,0 мм

На рис. 7 приведена зависимость времени, необходимого для достижения 20 %-ной десорбции хрома(III), от обратной температуры, на основании которой была произведена оценка значения эффективной энергии активации процесса десорбции хрома(III).

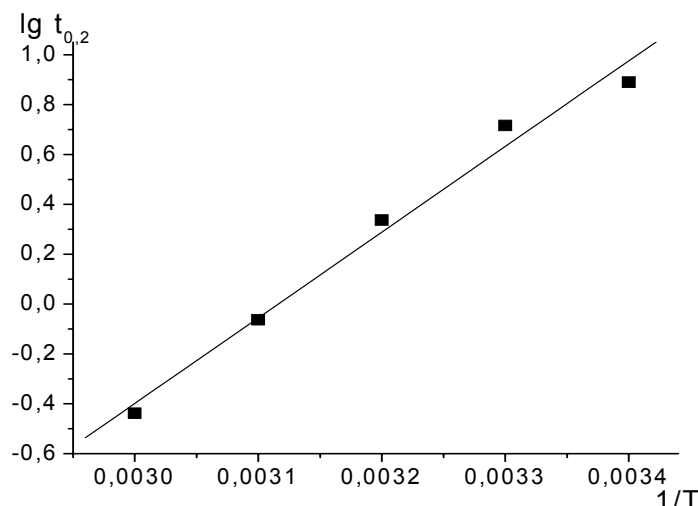


Рис. 7. Зависимость времени, необходимого для достижения 20 %-ной десорбции хрома(III) из ионита S930Plus, от обратной температуры

Высокое значение эффективной энергии активации, равное $65,9 \pm 4,7$ Дж/моль, а также ход зависимостей $-\lg(1-F)$ от t и F от \sqrt{t} дают основание сделать заключение, что скоростьюлимитирующей стадией десорбции хрома(III) из ионита S930Plus 1М раствором H_2SO_4 является химическая реакция обмена ионов хрома(III), связанных с функциональными группами ионита, на протоны.

Заключение

1. В результате изучения кинетики сорбции хрома(III) на иминодиацететном ионите Purolite S930Plus показано, что скорость этого процесса может лимитироваться одновременно внутренней диффузией и скоростью химической реакции. Дана оценка эффективной энергии активации процесса сорбции хрома(III) ($44,3 \pm 5,9$ кДж/моль)

2. Установлено, что скоростьюлимитирующей стадией десорбции хрома(III) из ионита Purolite S930Plus 1 М раствором H_2SO_4 является химическая реакция. Эффективная энергия активации процесса десорбции хрома(III) составила $65,9 \pm 4,7$ кДж/моль.

Список литературы

1. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. 194 с.
2. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: ИЛ, 1962. 491 с.
3. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний. 2009. 711 с.
4. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. М.: Химия, 1970. 336 с.
5. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 336 с.
6. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.

Блохин Александр Андреевич – д.т.н., профессор, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

Ледовской Игорь Сергеевич – студент, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

Мурашкин Юрий Васильевич – к.х.н. доцент, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

Blokhin Alexander A. – doctor of engineering sciences professor Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg, blokhin@list.ru

Ledovskoy Igor S. – student Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg

Murashkin Juriy V. – candidate of chemical sciences (PJD) associate professor Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg