

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ИОНОВ СВИНЦА И ЦИНКА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ КАТИОНИТОМ

Р.М. Алошманов

(Бакинский государственный университет, кафедра химии высокомолекулярных соединений; филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Баку, e-mail: r_alosmanov@rambler.ru)

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

Ключевые слова: фосфорсодержащий катионит, свинец, цинк, кинетика.

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 соединениям относятся фосфорсодержащие катиониты с фосфорнокислыми группами [1,2].

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

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

Экспериментальная часть

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 сульфата цинка и нитрата свинца готовили растворением навески $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в соответствующем количестве дистилли-

рованной воды. Значение pH в растворе устанавливали с помощью ацетатно-аммиачного буферного раствора.

Для исследования кинетики сорбции применяли метод ограниченного объема [5] и использовали установку, включающую термостат и реактор с мешалкой вместимостью 1 л. В реактор помещали 0,9 л заранее приготовленного раствора с концентрацией компонентов $2 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Опыты проводили при постоянной температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ и pH 4 (указанная кислотность среды является оптимальной). В реактор помещали 3 г (в пересчете на абсолютно сухой) катионита в набухшем состоянии. Анализ всех растворов на содержание элементов проводили спектрофотометрическим методом [6]. Объем отобранных проб за время опыта не превышал 2% от общего количества.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены интегральные кинетические кривые сорбции ионов свинца (II) и цинка (II) на исследуемом фосфорсодержащем катионите. Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что достижение равновесия в системах катионит–раствор соли свинца (II) или цинка (II) происходит за 80–110 мин.

Известно, что сорбционный процесс – сложный и многостадийный, и совокупное рассмотрение всех стадий этого процесса трудноосуществимо, поэтому обычно прибегают к упрощениям, используя принцип лимитирующей стадии [5].

С целью определения лимитирующей стадии кинетического процесса экспериментальные данные сначала были обработаны по уравнению (1), которое характер-

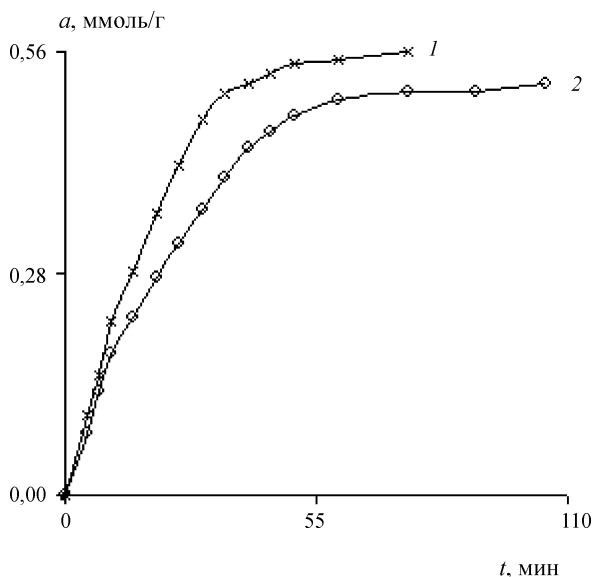


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов металлов фосфорсодержащим катионитом ($C_{Me(II)} = 2$ ммоль·дм⁻³, $t = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, $V \cdot g^{-1} = 0,3$ л·г⁻¹, pH 4): 1 – Pb(II); 2 – Zn(II)

но для внешнедиффузионных процессов [5]. При этом исходили из того, что в области низких концентраций ($Cd \leq 10$ ммоль·дм⁻³) скорость сорбции ионов металлов в результате комплексообразования определяется диффузией ионов в жидкостной пленке, окружающей частицы ионита [1]

$$\ln(1 - F) = -\gamma \cdot t, \tag{1}$$

где F – скорость достижения равновесия, рассчитываемая по формуле $F = a/a_p$; γ – некоторая величина, постоянная для данных условий; t – время.

Зависимость $-\ln(1-F) = f(t)$ приведена на рис. 2. Как видно из рис. 2, только на начальных участках наблюдается прямолинейная зависимость функции $-\ln(1-F) = f(t)$, и кинетические кривые не выдерживают критерия на чисто “внешнедиффузионный” механизм в течение всего процесса. Это свидетельствует о том, что сорбционный процесс на указанном катионите протекает по внешнедиффузионному механизму в начале процесса, а в его ходе влияние внешнедиффузионного фактора падает, внутридиффузионного – возрастает. Это означает, что процесс идет 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 при диффузионно-контролируемом процессе как функция от времени может быть выражено уравнением (2) [8].

$$a_t = k_d \cdot t^{1/2}, \tag{2}$$

где a_t – количество сорбированного иона на единицу массы катионита, 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 рис. 3, указанные зависимости являются мультилинейными, не подчиняются уравнению (2) и описываются уравнением (3):

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

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

Участок до начала зависимости относится к диффузии сорбата из раствора к поверхности катионита через пленку (внешнедиффузионная кинетика), второй участок характеризует диффузию в зерне [9, 10]. Это позволяет сделать вывод о том, что сорбционный процесс конт-

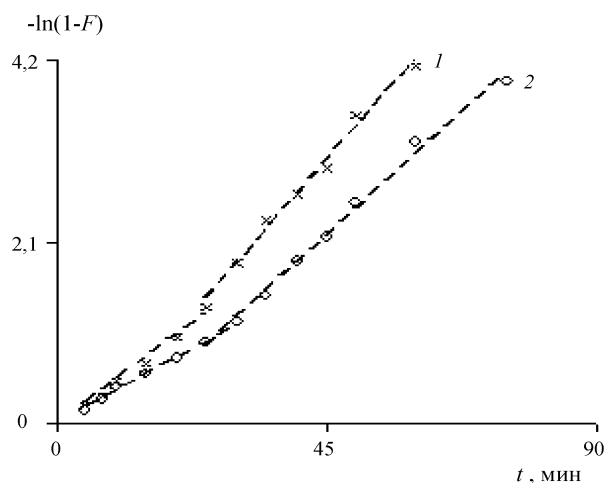


Рис. 2. Зависимость $-\ln(1 - F)$ от времени t для сорбции ионов металлов: 1 – Pb(II); 2 – Zn(II)

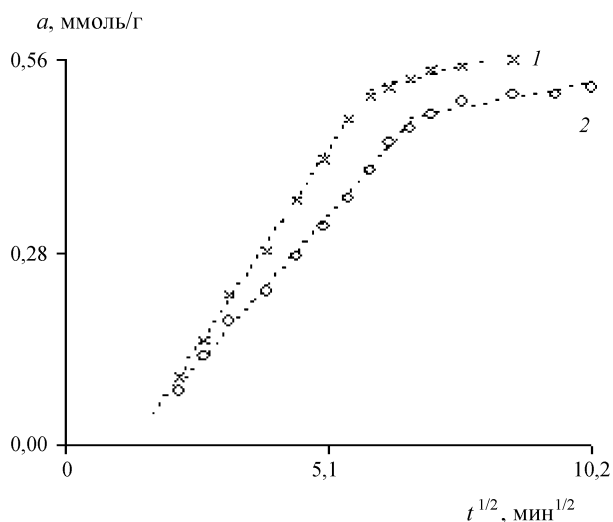


Рис. 3. Зависимость $a_t - t^{1/2}$ для сорбции ионов металлов: 1 – Pb(II); 2 – Zn(II)

Таблица 1

Константы скорости внешней и внутренней диффузии

Ионы металлов	Константы скорости внешней диффузии		Константы скорости внутренней диффузии		
	γ	r	$k_d, \text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{мин}^{-0,5}$	A	r
Pb(II)	$5,09 \times 10^{-2}$	0,9822	$11,26 \times 10^{-2}$	-0,1488	0,9986
Zn(II)	$3,79 \times 10^{-2}$	0,9936	$8,51 \times 10^{-2}$	-0,1035	0,9974

r – коэффициент корреляции.

ролируется и внутренней, и внешней диффузией. В данном случае, кинетические параметры, соответствующие внутренней диффузии, характеризует угол 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.

С учетом того, что исследуемый катионит является комплексообразующим, можно предположить, что сорбция с его участием сопровождается реакциями комплексообразования, т.е. в действительности химическая реакция протекает достаточно медленно и 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 описа-

ния сорбции в системе «раствор–твердое тело» являются модели псевдопервого порядка и псевдвторого порядка [14], которые выражены в линейной форме в уравнениях (4) и (5) соответственно

$$\ln(a_e - a_t) = \ln a_e - k_1 \cdot t, \tag{4}$$

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

где a_e и a_t – количество сорбированного металла на единицу массы катионита в состоянии равновесия и в момент времени t , ммоль·г⁻¹; k_1 – константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка, мин⁻¹; k_2 – константа скорости сорбции модели псевдвторого порядка, г·(ммоль·мин)⁻¹. На рис. 4 показаны зависимости $\ln(a_e - a_t) - t$ и $t/a_t - t$. В табл. 2 представлены значения параметров моделей псевдопервого и псевдвторого порядка. Как видно из полученных данных, кинетические уравнения достаточно удовлетворительно описывают экспериментальные данные ($r > 0,95$).

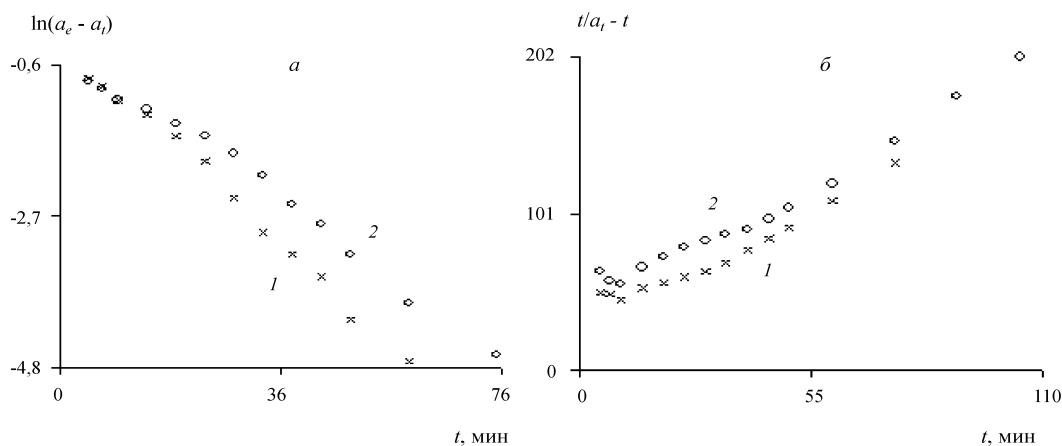


Рис. 4. Зависимости: а – $\ln(a_e - a_t) - t$; б – $(t/a_t) - t$ для сорбции ионов металлов: 1 – Pb(II); 2 – Zn(II)

Т а б л и ц а 2

Параметры кинетических моделей сорбции ионов свинца и цинка на фосфорсодержащем катионите

Ионы металлов	Модель псевдопервого порядка			Модель псевдовторого порядка		
	<i>a</i>	<i>k</i> ₁	<i>r</i>	<i>a</i>	<i>k</i> ₂	<i>r</i>
Pb(II)	0,767	0,074	0,9928	0,834	0,042	0,9522
Zn(II)	0,681	0,055	0,9853	0,707	0,047	0,9737

Итак, в результате обработки кинетических кривых сорбции ионов свинца и цинка на фосфорсодержащем катионите установлено, что механизм процесса довольно сложен. Низкая концентрация раствора соли металлов (II) (2 ммоль·дм⁻³) приводит к тому, что диффузия пленки раствора вносит свой вклад в общую

скорость процесса. Смешаннодиффузионный механизм свидетельствует о влиянии диффузии на зерно катионита. Применение уравнений химической кинетики показало, что определенный вклад в общую скорость процесса вносит и стадия взаимодействия сорбируемых ионов с функциональными группами катионита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М., 1980.
2. Копылова В.Д., Меквабишвили Т.В., Гефтер Е.Л. Фосфорсодержащие иониты. Воронеж, 1992.
3. Азизов А.А., Алошманов Р.М., Меликова А.Я., Магеррамов А.М. // Изв. вуз. Химия и хим. технология. 2003. **46**. С. 25.
4. Алошманов Р.М. Мамедов Г.Г. Азизов А.А. // Изв. вуз. Химия и хим. технология. 2008. **51**. С. 121.
5. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М., 1976.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1989.
7. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., 1960.
8. Li N., Bai R. // Separ. Purific. Technol. 2005. **42**. P. 237.
9. Wang S., Li H. // Dyes Pigments. 2007. **72**. P. 308.
10. Guibal E., Milot C., Tobin J.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. **37**. P. 1454.
11. Cestari A.R., Vieira E.F.S., Pinto A.A. // J. Colloid Interf. Sci. 2005. **292**. P. 363.
12. Wang S., Li H., Xu L. // J. Colloid Interf. Sci. 2006. **295**. P. 71.
13. Ионный обмен. / Под ред. Я. Маринского. М., 1968.
14. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2003. **78**. P. 562.

Поступила в редакцию 13.05.10

KINETICS INVESTIGATION OF THE LEAD AND ZINC SORPTION BY THE PHOSPHORUS CONTAINING CATIONITE

R.M. Alosmanov

(Baku State University, Division of High Molecular Compounds chemistry; Moscow State University, Baku branch)

Kinetics regularities of the lead and zinc ions sorption onto phosphorus-containing cationite have been investigated. On the basis of results has been established that both external and internal diffusion are the limitative stage of the process. Moreover the interaction of the sorbed ions with the functional groups of cationite makes its definite contribution to the overall speed of the process.

Key words: *phosphorus-containing cationite, lead, zinc, kinetics.*

Сведения об авторе: Алошманов Расим Мирали оглы – доцент кафедры химии высокомолекулярных соединений химического факультета БГУ, канд. хим. наук (r_alosmanov@rambler.ru).