

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ИОДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ПРЕРЫВАНИЯ

В статье представлены результаты исследований кинетики сорбции иода из водных растворов с минерализацией 0,5 и 5,0 моль/л методом прерывания. Данный метод позволяет определить механизм и кинетические параметры лимитирующей стадии сорбции иода и его полигалогенидных ионов. Сорбция осуществлялась с применением высокоосновного ионита АВ-17-8 (Cl-форма) с диаметром зерен 0,63 и 0,40 мм.

Известно, что процесс обмена на зернистых ионитах состоит из пяти стадий: 1) диффузия сорбируемых ионов из внешнего раствора к поверхности зерна; 2) диффузия сорбируемых ионов через толщу зерна к активным ионообменным группам; 3) химическая реакция обмена ионов; 4) диффузия вытесненных ионов к поверхности зерна; 5) диффузия противоионов с поверхности зерна в объем раствора. Стадии 1 и 5 представляют собой внешнюю, или пленочную диффузию, стадии 2 и 4 – внутреннюю, или гелевую диффузию.

Известно, что скорость любого процесса определяется скоростью самой медленной стадии, которая называется лимитирующей. Поэтому при проведении исследований кинетики процесса задача сводится к выявлению механизма сорбции с одновременным определением кинетических параметров.

Наиболее простой и надежный метод экспериментального определения лимитирующей стадии – это метод прерывания [1]. Он заключается во временном прерывании ионного обмена с определением концентрации поглощаемого иона в фазе сорбента. При гелевой кинетике после прерыва скорость обмена возрастает по сравнению со скоростью в момент прерыва, так как градиент концентрации внутри зерна успевает снизиться.

Нами при изучении кинетики сорбции иода из водных растворов с различной минерализацией был проведен следующий эксперимент. Для определения зависимости концентрации иода в фазе смолы от времени были взяты одинаковые навески воздушно-сухого сорбента АВ-17-8 в Cl-форме массой  $0,0505 \pm 0,0005$  г. К навескам были добавлены равные объемы раствора с одинаковой концентрацией иода. Исследуемые растворы содержали NaCl для создания нужной концентрации Cl-ионов во внешнем растворе. Растворы иода подкисляли до значения  $pH=2,00$  с целью предотвращения гидроли-

за. Встряхивание растворов осуществляли в одинаковых условиях в двух параллелях, время опыта варьировали от 15 минут до 1 суток. В одной параллели встряхивание прекращали в точках 90 минут, сорбент отделяли от раствора на 20 часов, а затем контакт сорбента с исходным раствором вновь продолжался до истечения времени 120, 240, 300 и 360 минут. Концентрацию поглощенных частиц в твердой фазе определяли по разности между исходным и конечным содержанием извлекаемого иона в растворе. Анализ осуществляли титрованием с  $Na_2S_2O_3$  по известной методике.

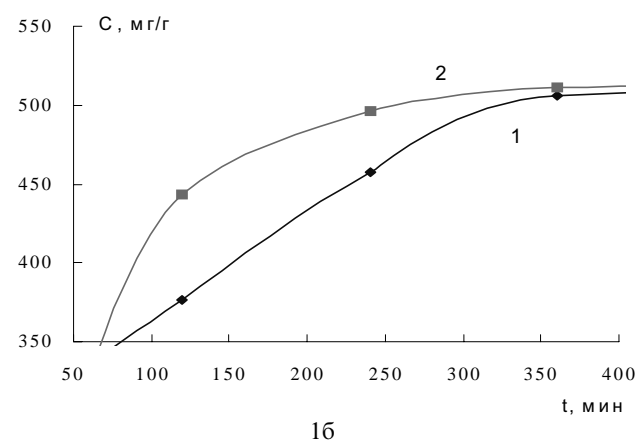
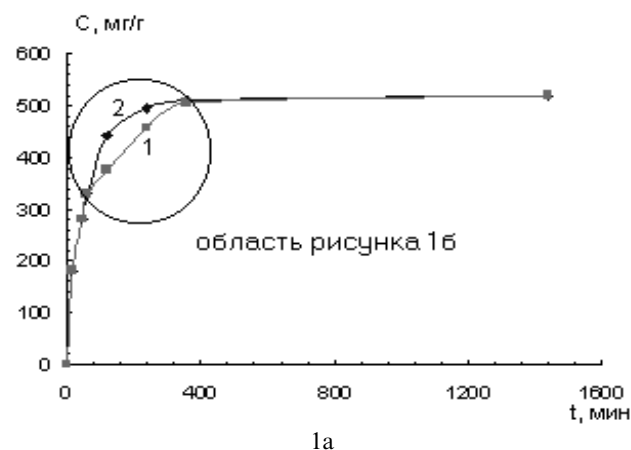


Рисунок 1 (а, б). Кинетические кривые сорбции элементного иода из водного раствора 5,0 М NaCl: 1 – без прерывания; 2 – с прерыванием в точках 120, 240, 360 минут

Результаты наших исследований кинетики сорбции иода по методу прерывания представлены на рисунках 1 и 2.

Как видно из полученных результатов, скорость обмена возрастает по сравнению со скоростью в момент перерыва, что свидетельствует в пользу гелевого механизма лимитирующей стадии. Причем увеличение скорости наблюдается при сорбции как из низко-, так и из высокоминерализованных растворов (рисунки 1 а, б и 2 а, б).

Полученные результаты позволяют выбрать полуэмпирический метод приближенного расчета кинетики ионного обмена при гелевой диффузии и воспользоваться уравнением скорости изотопного обмена на шарообразном зерне ионита при условии постоянства концентрации иона в растворе. Согласно этому выражению степень превращения  $F(\tau) = Q/Q_\infty$  в случае гелевой кинетики с участием сферической частицы [2]:

$$F(\tau) = \frac{Q}{Q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\bar{D}\pi^2 n^2 \tau}{r_0^2}\right). \quad (1)$$

Из выражения (1) следует, что доля превращения  $F(\tau)$  зависит только от безразмерного параметра  $\bar{D}\tau/r_0^2$ . Таким образом, относительная скорость обмена пропорциональна коэффициенту диффузии и обратно пропорциональна квадрату радиуса. Для приближенного расчета кинетики ионного обмена и последующей графической интерпретации уравнение (1) представляют в координатах  $\left(\frac{Q}{Q_\infty}, B\tau\right)$ ,

где 
$$B = \bar{D}\pi^2 / r_0^2, \quad (2)$$

тогда: 
$$F = \frac{Q}{Q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-B\tau). \quad (3)$$

При решении уравнения (1) используют значения  $F$  в зависимости от величины  $Bt$ , которые рассчитаны и представлены в виде табличных данных (расчетные данные по зависимости  $F$  от  $B\tau$  по Бойду, Адамсону и Майерсу) [3].

Целью последующих исследований явилось определение параметров кинетики, а именно:  $B$  – кинетического коэффициента,  $D_r$  – коэффициента гелевой диффузии и времени полуобмена –  $\tau_{1/2}$ . Для этого был исследован процесс сорбции в растворах элементарного иода с концентрацией  $Cl^-$  0,5 и 5,0 моль/л для высокоосновного ионита АВ-17-8 в  $[Cl^-]$ -форме с диаметром зерен 0,63 и 0,40 мм. Данные диаметры зерен ионитов со-

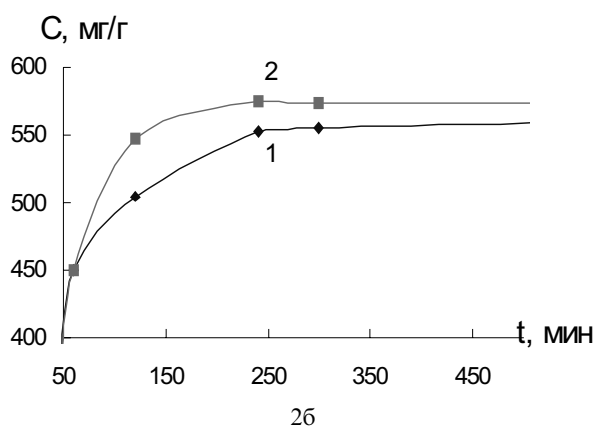
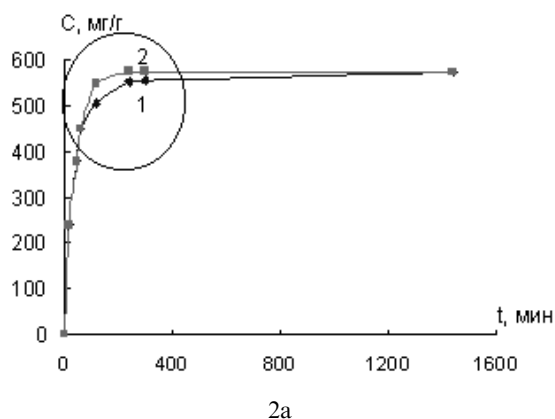
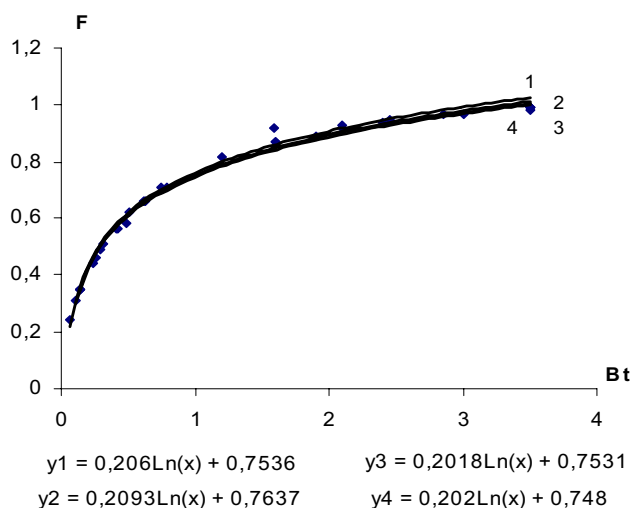


Рисунок 2 (а, б). Кинетические кривые сорбции элементарного иода из водного раствора 0,5 М NaCl: 1 – без прерывания; 2 – с прерыванием в точках 120, 240, 300 минут.



Принятые обозначения:  $x - Bt$ ;  $y - F$ .  
 1 – зависимость  $F$  от  $Bt$  и ее уравнение регрессии для ионита с диаметром зерна 0,63 мм, сорбция осуществлялась из раствора с  $[NaCl] = 0,5$  моль/л; 2 – то же для ионита с диаметром зерна 0,40 мм; 3 – то же для ионита с диаметром зерна 0,63 мм, сорбция осуществлялась из раствора с  $[NaCl] = 5,0$  моль/л; 4 – то же для ионита с диаметром зерна 0,40 мм.

Рисунок 3. Зависимости  $F$  от  $Bt$  кинетики сорбции элементарного иода из водных растворов для ионита с диаметром зерна 0,63 и 0,40 мм

ответствуют двум максимальным в массовом отношении фракциям, выделенным путем рассеивания. Их массовые доли соответственно составляют: 0,40 мм – 46,4% и 0,63 мм – 38,5%. Результаты исследований представлены в виде зависимостей  $F$  от  $Vt$  и  $Vt$  от  $t$  на рисунках 3 и 4.

Известно [1], что логарифмический характер зависимости  $F$  от  $Vt$  является отражением процесса диффузии, осуществляющегося по гелевому механизму. На представленном рисунке хорошо видно, что зависимости  $Vt$  от  $t$  представляют собой логарифмические кривые, причем все они совпадают, что указывает, по нашему мнению, на сорбцию, осуществляющуюся по одному и тому же механизму из растворов как с высокой, так и с низкой минерализацией на ионите с диаметром зерна 0,40 и 0,63 мм.

Для проведения анализа и расчета параметров данного вида кинетики представим результаты исследований в виде линейных зависимостей  $Vt$  от  $t$ , рисунок 4.

Линейный характер представленных зависимостей, безусловно, указывает на механизм гелевой диффузии. Причем величины аппроксимации для данных прямых составляют более 85%.

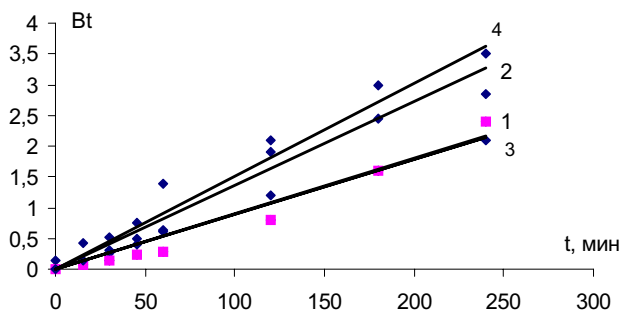
На рисунке 4 наглядно представлено влияние размера зерна ионита на изменение скорости диффузии в твердой фазе. Увеличение кинетического коэффициента – графически – тангенса угла наклона соответствующих прямых – находится в обратной пропорциональной зависимости от размера зерна, данный факт подтверждается выражением (2). Такая зависимость характеризует внутридиффузионный механизм кинетики сорбции полигалогенидных частиц.

По полученным графическим зависимостям были также определены коэффициенты диффузии (2) и время полуобмена. Время полуобмена при гелевом механизме определяется по формуле [2]:

$$\tau_{1/2} = 0,03r_0^2 / D_G \quad (4)$$

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таким образом, проведенные исследования показали, что:



$$y_1 = 0,009x \quad y_2 = 0,0137x \quad y_3 = 0,0089x \quad y_4 = 0,0151x$$

$$R^2 = 0,9915 \quad R^2 = 0,8551 \quad R^2 = 0,9523 \quad R^2 = 0,9786$$

Принятые обозначения:  $x - t$ ;  $y - Vt$ .

1 – зависимость  $Vt$  от  $t$  и ее корреляционное уравнение для ионита с диаметром зерна 0,63 мм, сорбция осуществлялась из раствора с  $[NaCl] = 0,5$  моль/л; 2 – то же для ионита с диаметром зерна 0,40 мм; 3 – то же для ионита с диаметром зерна 0,63 мм, сорбция осуществлялась из раствора с  $[NaCl] = 5,0$  моль/л; 4 – то же для ионита с диаметром зерна 0,40 мм.

Рисунок 4. Зависимости  $Vt$  от  $t$  кинетики сорбции элементного иода из водных растворов для ионита с диаметром зерна 0,63 и 0,40 мм

Таблица 1. Кинетические параметры сорбции иода из модельных растворов

Концентрация хлорид иона, моль/л	$\varnothing=0,63$ мм			$\varnothing=0,40$ мм		
	$\beta$	$D \cdot 10^8$	$\tau_{1/2}$ , мин	$\beta$	$D \cdot 10^8$	$\tau_{1/2}$ , мин
0,5	0,0090	1,5	33,08	0,0140	0,9	21,43
5,0	0,0089	1,4	32,58	0,0151	1,0	19,87

1. Кинетический коэффициент или относительная скорость обмена при сорбции иода на АВ-17-8 (СГ-форма) обратно пропорциональна квадрату радиуса зерна ионита.

2. Время полуобмена прямо пропорционально квадрату радиуса зерна ионита.

3. Коэффициент гелевой диффузии –  $D_G$  составляет величины порядка  $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, что соответствует таковым при осуществлении гелевой диффузии неорганических ионов на синтетических органических зернистых ионитах [3, 4, 5].

Полученные количественные характеристики определяют механизм кинетики сорбции иода из растворов с различной минерализацией как гелевую диффузию.

**Список использованной литературы:**

1. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. Теория гидрометаллургических процессов. М.: «Металлургия», 1975. 504 с.
2. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Л.: Химия, 1983. – 295 с., ил.
3. Гельферих Ф. Иониты. М.: ИЛ, 1962.
4. Волоцков Ф.П. // Водоснабжение и сан. техника, 1979, №11, с. 24-26.
5. Бум И.Б., Пивкина И.С., Мамет А.П. // Теплоэнергетика, 1976, №9, с. 23-26.