

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ЙОДА НА ВЫСОКООСНОВНЫЕ ИОНИТЫ ГЕЛЕВОЙ СТРУКТУРЫ

В работе представлены результаты исследований кинетики сорбции йода на высокоосновные иониты гелевого типа из растворов с различной минерализацией при различных температурах.

Применение ионообменной технологии для селективного извлечения или разделения предполагает определение равновесных и кинетических характеристик выбранного сорбента. Использование ионита с высокой емкостью при низких концентрациях по извлекаемому компоненту рационально в том случае, если сочетается с высокой скоростью поглощения. При извлечении йода из хлоридных водных растворов средняя величина предельной адсорбции высокоосновного анионита АВ-17-8 (в  $Cl^-$  – форме) по йоду составляет 2,2 г/г (8,7 ммоль/дм<sup>3</sup>) [1], для АМП – 1,8 г/г (7,1 ммоль/дм<sup>3</sup>). Информация о характере лимитирующей стадии и основных физико-химических параметрах позволяет учесть изменение скорости сорбции, а также спрогнозировать действия, направленные на интенсификацию технологического процесса.

Ионный обмен, осуществляющийся в диффузионной области, часто рассматривают как суперпозицию внутридиффузионного и внешнедиффузионного механизмов [2]. Извлечение полигалогенидных ионов на ионообменные смолы из водных растворов, неосложненное комплексообразованием в фазе смолы, происходит в диффузионной области в соответствии с рядом средств к иониту типа АВ-17-8 (в  $Cl^-$  – форме) [1]. При этом внутридиффузионный характер обусловлен тем, что скорость всего обмена лимитируется скоростью продвижения иона (частицы) внутри зерна, а внешнедиффузионный определяется влиянием массопереноса через диффузионный слой толщиной  $\delta$  из внешнего раствора к поверхности раздела фаз. Если потоки внутри зерна и на поверхности раздела фаз равны, то поток вещества через поверхность тела связан с концентрацией вещества во внешней среде в соответствии с известным законом:

$$\beta(c_{II} - c_P) - \bar{D} \left( \frac{\partial \bar{c}}{\partial n} \right)_{II} = 0, \quad (1)$$

где  $\beta$  – коэффициент массопереноса;  $C_{II}$  и  $C_P$  – соответственно концентрация вещества в объеме раствора и непосредственно у поверхности тела,  $\bar{D}$  и  $\bar{c}$  – коэффициент и концентрация вещества в сорбенте;  $n$  – нормаль к поверхности тела. Первый член данного уравнения характеризует поток вещества из внешней среды к поверхности, а второй – диффузионный поток через поверхность [3]. Количественная оценка вкладов внутренней и внешней диффузии в характер лимитирующей стадии может быть дана посредством определения значений числа Био ( $Bi$ ), которое характеризуется отношением вида:  $Bi = D \cdot Const / \bar{D}$ , где  $D$  – коэффициент внешней диффузии.

Решение кинетических задач находят в виде зависимости степени завершенности процесса  $F$  от времени, где  $F = Q_t / Q_\infty$ , а  $Q_t$  и  $Q_\infty$  – количества вещества, поглощенные ионитом в некоторый момент времени и в предельный момент времени соответственно. Точное решение о нестационарном процессе сорбции (скорость процесса является функцией времени и координаты точки в пространстве) в зерно ионита получают в виде ряда:

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n e^{-\mu_n^2 Fo}, \quad n=1,2,3,\dots, \quad (2)$$

где  $B_n$  – предэкспоненциальный множитель, зависящий от геометрической формы зерна, граничных условий и характеристических корней  $\mu_n$  соответствующего трансцендентного уравнения;  $Fo$  – обобщенное время (число Фурье), определяемое как:

$$Fo = \bar{D}t / r^2 \quad (3),$$

где  $r$  – радиус зерна ионита, исходя из предположения о правильной сферической форме.

Последующее рассмотрение различных аппроксимаций уравнения (1), связанных с определенным режимом сорбции, позволяет установить лимитирующую стадию и получить ее количественные характеристики.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на модельных растворах. Методика приготовления растворов йода, а также методика эксперимента и результаты исследования характера лимитирующей стадии сорбции представлены нами в работах [1, 6, 7]. Исследования характера лимитирующей стадии сорбции йода на анионитах выполнены методом «прерывания» [5].

В работе использовались анионообменные смолы типа АВ-17-8 и АМП в солевой форме, представляющие собой сильноосновные монофункциональные гелевые структуры с четвертичным азотом. В составе АВ-17-8 -бензилтриметиламмониевые функциональные группы, в структуре АМП – бензилпиридиновые.

Кинетический эксперимент осуществлялся в ограниченном объеме при постоянном перемешивании. В эксперименте использовали максимальные в массовых долях фракции с диаметром зерен 0,4 мм для АВ-17-8 и 0,63 мм для АМП. Одинаковые навески воздушно-сухих сорбентов АВ-17-8 и АМП в Cl<sup>-</sup> форме (фракционированные по диаметру зерен) массой  $0,0505 \pm 0,0005$  г подвергали предварительному набуханию. К навескам добавлялись аликвоты модельных растворов с заданной концентрацией йода и минерализацией. Результатом явились зависимости степени завершенности процесса от времени. Для определения энергии активации указанные зависимости были получены в термостатических условиях при непрерывном перемешивании при 298, 308, 318 и 328 К.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При сорбции из йодсодержащих минерализованных растворов на АВ-17-8 (в Cl<sup>-</sup> форме) был установлен эффект «диффузионной памяти» [1, 6, 7]. При этом однозначный вывод о чисто внутридиффузионном характере сорбции не оправдан, поскольку верх-

ний предел концентраций растворов по йоду, обусловленный его растворимостью в воде при стандартных условиях, согласно [8], требует учета внешнего массопереноса. Таким образом, исследование кинетики сорбции йода из водных растворов было связано с количественной оценкой вкладов внутренней и внешней диффузии на общий характер процесса.

Для описания экспериментальных результатов, полученных в виде зависимостей  $F$  от  $t$ , достаточной была определена аппроксимация уравнения (2) при  $n=1$ . В этом случае выражение (2) принимает вид:

$$F = 1 - B_1 e^{-\mu_1^2 Fo} \quad (4)$$

Такая аппроксимация позволила определить долю внутренней диффузии при переходе к регулярному режиму обмена при любом характере сорбции и, в том числе, смешанодиффузионном.

Логарифмический вид данного уравнения, представленный в координатах  $\ln(1-F)$  от  $t$ , является прямой с коэффициентом наклона  $\operatorname{tg} \varphi = -\mu_1^2 \frac{\bar{D}}{r^2}$ , отсекающей на оси ординат отрезок  $B_1$ . Результаты исследований приведены на рисунках 1 и 2.

По табличным данным [9] определено число  $Bi$ , соответствующее полученному значению  $B_1$ , и величина  $\mu_1$ , соответствующая найденному значению  $Bi$ . В результате из выражения  $\ln(1-F) = \ln B_1 - \mu_1^2 Fo$  была рассчитана величина  $\bar{D}$ . Полученное значение коэффициента внутренней диффузии с учетом соответствующего числа  $Bi$  позволило определить коэффициент внешней массоотдачи  $\beta$ , в соответствии с выражением:

$$Bi = \frac{\beta \cdot r}{D \hat{E}_d} = \frac{D \cdot r}{D \cdot \delta \cdot K_d}, \quad (5)$$

где  $r$  – радиус сферической частицы,  $\delta$  – толщина пленки вокруг частицы,  $K_d$  – коэффициент распределения извлекаемой частицы между фазами,  $D$  – коэффициент внешней диффузии, определяемый как  $D = \beta \cdot \delta$ , где  $\delta$  приняли равной  $5 \cdot 10^{-5}$  м.

Известно [3, 4], что при  $Bi \geq 20$  процесс сорбции лимитируется чисто внутренней диффузией, при  $Bi \leq 1$  – внешней диффузией, а при  $Bi \approx 5$ , вклады внешней и внутренней

диффузии приблизительно равны (при линейной изотерме сорбции).

Результаты определения коэффициентов внутренней и внешней диффузии, а также значений числа Био представлены в таблице 1.

Согласно экспериментальным данным кинетика сорбции в исследуемом диапазоне температур, минерализации и концентрации определена интервалом значений числа Био  $1,88 < Bi < 10,3$ , что подтверждает смешано-диффузионный характер сорбции. С увеличением температуры, при сорбции из растворов с высокой и низкой минерализацией и концентрацией йода, значения критерия  $Bi$  увеличиваются, что, обусловлено снижением доли внешнедиффузионного сопротивления и, таким образом, преимущественным фактором, оказывающим влияние на лимитирующую стадию сорбции, становится внутренняя диффузия. Этот результат хорошо иллюстрируется полученными значениями коэффициентов внутренней и внешней диффузии. Так, величина коэффициента внутренней диффузии практически не зависит от температуры, указывая на гетерогенный характер процесса [10], и, напротив, значения коэффициента внешней диффузии увеличиваются в 2 ÷ 4 раза с ростом температуры при сорбции из растворов с различной минерализацией.

Изменение отношения внешне и внутривнутренних сопротивлений в различных по минерализации растворах может быть связано с образованием в водной фазе различных по составу полигалогенидных ионов вида  $I_2Cl^-$  и  $ICl_2^-$ . Образующиеся частицы обладают различным строением и способностью к гидратации, что обуславливает их последующее продвижение в фазе ионита. Вероятно, в растворах с минерализацией 1 моль/л преимущественно образуются частицы состава  $I_2Cl^-$ , обладающие угловым строением и значительным дипольным моментом  $\mu = 3,09 D$ , что согласно правилу уравнивания полярностей Ребиндера обуславливает сродство к иониту [1], т. е. относительную легкость перераспределения из водной фазы в твердую. При этом размер частицы и ее пространственное строение приводят к появлению стерических факторов, затрудняю-

щих ее движение в фазе сорбента, что проявляется в некотором увеличении значений числа  $Bi$ . Так, при сорбции на ионит АВ-17-8 из бессолевого и высокоминерализованного растворов при 298 К эти величины составляют 1,88 и 3,17, соответственно, и 6,58 для раствора с минерализацией 1 моль/л. Подобная закономерность наблюдается при сорбции из растворов на ионит АМП, а именно, 2,65 и 3,26 для бессолевого и высокоминерализованного растворов и 5,30 для раствора с минерализацией 1 моль/л (таблица 1).

При увеличении концентрации фоновой соли общая тенденция изменения числа  $Bi$  с ростом температуры сохраняется. Однако в растворах с высокой минерализацией она замедляется что, возможно, обусловлено преимущественным образованием в высокоминерализованных растворах полигалогенидного иона вида  $ICl_2^-$ , обладающего не-

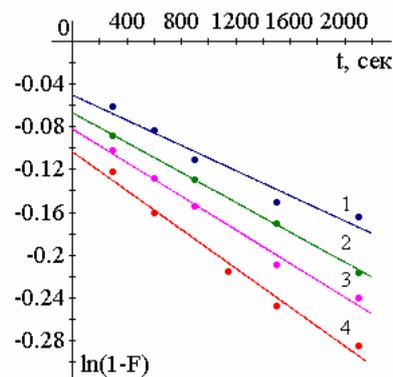


Рисунок 1. Определение параметров выражения (4) для описания кинетики сорбции на АВ-17-8 из растворов 5 н NaCl с  $[I_2]^0 = 0,3$  ммоль/дм<sup>3</sup>, при температурах: 1-298 К; 2- 308 К; 3- 318 К; 4-328К

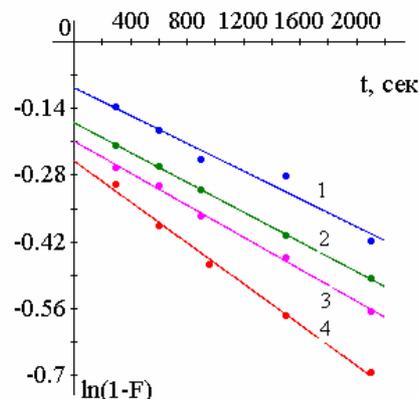
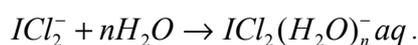


Рисунок 2. Определение параметров выражения (4) для описания кинетики сорбции на ионите АМП из растворов 5 н NaCl с  $[I_2]^0 = 0,3$  ммоль/дм<sup>3</sup>, при температурах: 1-298 К; 2- 308 К; 3- 318 К; 4- 328К

Таблица 1. Физико-химические параметры сорбции йода из растворов с различной минерализацией

| Минерализация<br>моль/дм <sup>3</sup> | Концентрация<br>йода, ммоль/дм <sup>3</sup> | Температура, К | Vi                               |      | Коэффициент внутренней<br>диффузии, $\bar{D} \times 10^{12} \text{ м}^2/\text{с}$ |      | Коэффициент внешней<br>диффузии,<br>$D \times 10^8 \text{ м}^2/\text{с}$ |      |
|---------------------------------------|---|----------------|----------------------------------|------|---|------|--|------|
|                                       |   |                | Марка ионита: 1–АВ-17х8, 2 – АМП |      |   |      |  |      |
|                                       |   |                | 1                                | 2    | 1   | 2    | 1  | 2    |
| Бессолевой                            | 0,3   | 298            | 1,88                             | 2,65 | 3,35  | 5,24 | 2,77   | 2,60 |
|                                       |   | 308            | 1,99                             | 4,54 | 4,18  | 4,03 | 3,66   | 3,42 |
|                                       |   | 318            | 2,48                             | 5,17 | 4,41  | 4,90 | 4,81   | 4,74 |
|                                       |   | 328            | 3,07                             | 8,53 | 5,30  | 6,03 | 7,18   | 9,61 |
|                                       | 0,9   | 298            | 7,12                             | 3,27 | 1,16  | 2,86 | 4,30   | 7,31 |
|                                       |   | 308            | 6,23                             | 3,19 | 1,36  | 3,50 | 4,37   | 8,73 |
| 318                                   |   | 10,3           | 4,34                             | 1,65 | 2,79  | 8,80 | 9,48   |      |
| 1                                     | 0,3   | 298            | 6,58                             | 5,30 | 1,61  | 2,45 | 4,62   | 1,95 |
|                                       |   | 308            | -                                | 4,30 | -   | 3,42 | -  | 2,21 |
|                                       |   | 318            | 8,39                             | 6,86 | 2,05  | 3,08 | 7,50   | 3,17 |
|                                       | 0,9   | 298            | 3,99                             | 2,72 | 2,68  | 3,33 | 2,51   | 3,86 |
|                                       |   | 308            | 6,19                             | 2,31 | 2,53  | 4,73 | 3,69   | 4,64 |
|                                       |   | 318            | 7,78                             | 3,68 | 2,67  | 3,91 | 4,88   | 6,12 |
| 5                                     | 0,3   | 298            | 3,17                             | 3,26 | 1,76  | 2,66 | 4,95   | 5,69 |
|                                       |   | 308            | 4,71                             | 5,38 | 1,60  | 2,30 | 6,70   | 8,08 |
|                                       |   | 318            | 5,83                             | 6,76 | 1,81  | 2,29 | 9,36   | 10,1 |
|                                       |   | 328            | 7,87                             | 8,66 | 2,07  | 2,74 | 14,5   | 15,5 |
|                                       | 0,9   | 298            | 3,26                             | 1,83 | 1,12  | 1,99 | 1,42   | 3,07 |
|                                       |   | 308            | 3,33                             | 2,48 | 1,54  | 2,13 | 2,00   | 4,46 |
|                                       |   | 318            | 3,59                             | 3,23 | 2,04  | 2,57 | 2,85   | 7,02 |
|                                       |   | 328            | 5,83                             | 3,50 | 1,51  | 2,60 | 3,41   | 7,67 |

большим радиусом, значительной электроотрицательностью, линейным строением, что способствует его взаимодействию с растворителем и образованию, в частности, аквакомплекса состава [1]:



Образование такого аквакомплекса, вероятно, приводит к возникновению дополнительных стерических факторов, затрудняющих диффузию, как через диффузионный слой, так и в смоле, поскольку было показано [1], что такой ион обладает наименьшим сродством к аниониту АВ-17-8 (в Cl<sup>-</sup> – форме). Сходный результат наблюдается при сорбции из растворов на анионит марки АМП.

Результаты определения энергии активации диффузии представлены в таблице 2.

Интервал значений энергии активации 20 ÷ 33 кДж/моль, согласно [9], подтверждает определяющий вклад внутренней диффузии в общий характер лимитирующей стадии. Нижний предел значений энергии активации удовлетворительно характеризует

внешнедиффузионное сопротивление, в то время как, верхняя граница однозначно определяет преимущественный вклад внутренней диффузии.

## ВЫВОДЫ

Исследована кинетика сорбции йода из водных растворов с различным содержанием хлорид-иона на высокоосновные аниониты гелевой структуры. Показано, что эффект «диффузионной памяти» является существенным, но неоднозначным признаком, позволяющим определить характер лимитирующей стадии сорбции. Внешнедиффузионный фактор оценен посредством определения значения числа Vi. Установлены значения коэффициентов внутренней и внешней диффузии, которые соответствуют таковым для крупных неорганических ионов в пленке и в фазе сорбента. Увеличение общей минерализации раствора и повышение температуры приводят к переводу кинетики сорбции во внутридиффузионную область.

Таким образом, при использовании сорбента с гелевой структурой с целью интен-

Таблица 2. Значения энергии активации диффузии ( $E_a$ , кДж/моль)

| Минерализация,<br>моль/л | Концентрация йода,<br>ммоль/дм <sup>3</sup> | Марка ионита |       |
|--------------------------|---|--------------|-------|
|                          |   | АВ-17?8      | АМП   |
| Бессолевой               | 0,3   | 25,36        | 27,07 |
|                          | 0,9   | 32,82        | 23,93 |
| 1                        | 0,3   | 23,97        | 20,24 |
|                          | 0,9   | 23,32        | 20,47 |
| 5                        | 0,3   | 28,83        | 26,19 |
|                          | 0,9   | 24,30        | 30,99 |

сификации процесса сорбции следует, во-первых, применять смолу в растворах с низкой минерализацией фоновой соли. Во-вторых, не использовать для извлечения термальные растворы, значения температур которых превышают 298 – 308 К. В-третьих, модифицировать сорбент путем искусственного снижения рабочей обменной емкости ионита по йоду и(или), к примеру, применяя технологию совместного извлечения из пластовых вод компонента, получение которого представляет самостоятельную ценность. В-четвертых, увеличить массовую долю рабочей фракции с малым диаметром зерен. В-пятых, использовать на стадии доизвлечения из сбросных вод йодобромных производств, с содержанием йода от 20 мг/л ( $7,87 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

#### Условные обозначения, принятые в тексте:

- $F(t)$  – степень превращения;  
 $Q_t$  и  $Q_\infty$  – количества ионов, сорбированных за время  $t$  и в предельный момент времени;  
 $\bar{D}$  – коэффициент внутренней диффузии;  
 $t$  – время;  
 $r$  – радиус зерна ионита;  
 $\beta$  – коэффициент массопереноса;  
 $D$  – коэффициент внешней диффузии;  
 $V_n$  – предэкспоненциальный множитель;  
 $\mu_n$  – характеристический корень;  
 $F_0$  – число Фурье;  
 $Bi$  – число Био;  
 $\delta$  – толщина пленки вокруг частицы;  
 $K_d$  – коэффициент распределения;  
 $E_a$  – энергия активации.

#### Список использованной литературы:

1. Строева Э.В. Физико-химические основы извлечения йода из высокоминерализованных растворов Оренбургского газоконденсатного месторождения: Дисс. ... канд. хим. наук. – РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004
2. Мелешко В.П., Кузьминых В.А., Шамрицкая И.П. К вопросу о математических методах исследования кинетики ионного обмена // Теория и практика сорбционных процессов. – 1976., вып. №11, с.3-10.
3. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. – Л., «Химия», Ленингр. отделение. 1970. – 336с.
4. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. – Л., «Наука», Ленингр. отделение. 1979. – 286 с.
5. Теория гидрометаллургических процессов. Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В. М., «Металлургия», 1975. – 504с.
6. Строева Э.В., Стряпков А.В., Киекпаев М.А. Исследование кинетики сорбции йода из водных растворов методом прерывания // Химическая промышленность сегодня. – 2004., №6, с.33-38.
7. Строева Э.В., Стряпков А.В., Киекпаев М.А. Результаты изучения кинетики сорбции йода из растворов с различной минерализации / Рукопись деп. в ВИНТИ РФ 16.03.04., №447-В2004. – 20с.
8. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Л.: Химия, 1983. – 295 с., ил.
9. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М., 1967. – 351 с.
10. Атанасянц А.Г. Кинетика гетерогенных процессов. Расшир. конспект лекций. Под ред. д-ра хим. наук проф. С.В. Горбачева. М., 1974. – 57с.