

УДК 621.039.35:543.183.12

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ И МЕХАНИЗМА
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ
ИССЛЕДОВАНИЕМ В ФАЗЕ ФОСФОРНОКИСЛОГО КАТИОНИТА КФП-12**

Пимнева Л.А.

*ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный архитектурно-строительный университет», Тюмень,
e-mail: l.pimneva@mail.ru*

Исследованы механизм и кинетика селективной сорбции ионов марганца фосфорнокислым катионитом КФП-12. Показана зависимость сорбции ионов марганца от концентрации ионов в растворе. Микрокалориметрическим методом определены теплоты сорбции ионов марганца фосфорнокислым катионитом КФП-12. Изучена взаимосвязь теплового эффекта с временем сорбции, установлено наличие термодетермированных процессов в системе после достижения сорбционного равновесия.

Ключевые слова: кинетика сорбции, механизм взаимодействия, функциональные группы катионита, ионитные комплексы, микрокалориметрия, теплоты сорбции

**FEATURES OF KINETICS OF SORPTION AND THE MECHANISM OF INTERACTION
OF IONS OF MANGANESE MICROCALORIMETRIC RESEARCH IN THE PHASE
FOSFORNOKISLOGO KATIONITA KFP-12**

Pimneva L.A.

*FGBOU VPO «Tyumen State Architectural and Construction University», Tyumen,
e-mail: l.pimneva@mail.ru*

The mechanism and kinetics of selective sorption of ions of manganese fosfornokisly kationity KFP-12 are investigated. Dependence of sorption of ions of manganese on concentration of ions in solution is shown. The microcalorimetric method determined warmth of sorption of ions of manganese fosfornokisly kationity KFP-12. The interrelation of thermal effect with sorption time is studied, existence of thermoprocesses in system after achievement of sorption balance is established.

Keywords: sorption kinetics, interaction mechanism, functional groups катионита, ionite complexes, microcalorimetry, warmth of sorption

Фосфорнокислый катионит КФП-12 относится к комплексообразующим, обладающий большим сродством к поливалентным и тяжелым ионам металлов. Наличие в структуре катионита фосфорнокислых ионогенных групп делает возможным сорбцию катионов металлов, как за счет реакции катионного обмена, так и за счет реализации координационной связи. Изучение сорбции ионов металлов катионитом вследствие комплексообразования позволит выявить специфические закономерности кинетики селективной сорбции, а также разработать научное обоснование критерий управления указанным процессом и практической реализации конкретных задач. В процессе сорбции ионов переходных металлов комплексообразующими ионитами в фазе последних образуются малодиссоциирующие соединения. Это приводит к изменению некоторых кинетических закономерностей, характерных для чистого ионного обмена.

В данной работе приводятся результаты исследования процесса сорбции ионов марганца фосфорнокислым катионитом КФП-12 с применением микрокалориметрического метода.

Материал и методы исследования

Исследования проводили с использованием фосфорнокислого катионита КФП-12 в H^+ -, NH_4^+ - формах с крупностью зерен в воздушно-сухом состоянии 0,25-0,50 мм. Термохимические опыты проводили с применением дифференциального микрокалориметра МИД-200. Калориметрический метод является информативным для определения природы и изучения закономерностей явлений, проходящих в гетерогенных системах. Методика проведения эксперимента состояла в следующем. В калориметрический стакан помещали 50 мл раствора фторида марганца. Концентрация соли менялась с целью получения различных степеней заполнения катионита ионами марганца. Проба воздушно-сухого катионита в H^+ - форме в количестве 0,2 г и заливали 2 мл воды, выдерживали 24 часа при комнатной температуре. Этим обеспечивалось набухание образца. Полиэтиленовый стаканчик с образцом помещали в калориметрический стакан, который устанавливали в измерительную ячейку микрокалориметра. Вторая ячейка калориметра заполнялась аналогично первой, но вместо раство-

ра соли брали воду. Измерительный блок калориметра термостатировался при 25 °С. После выхода показаний измерительных приборов на базовую линию катионит приводили в контакт с раствором вращением ядра калориметра. Результаты опыта автоматически регистрировались на компьютер. По окончании калориметрического опыта ионит отфильтровывали и раствор анализировали для определения степени обмена.

По данным калориметрических измерений определили долю тепловыделения η для различных периодов сорбции τ , которая пропорциональна степени сорбции ионов марганца F .

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены экспериментальные термокинетические кривые процесса сорбции ионов марганца из водных растворов с различной исходной концентрацией. Из данных следует, что сорбция ионов марганца из растворов с концентрациями 0,002М и 0,005М катионитом в H^+ - форме является экзотермическим процессом, максимальная интенсивность тепловыделения

наблюдается в течение 2 ч 30 мин. (для концентрации 0,002М) после чего она резко падает, приближаясь к нулю. Для концентрации марганца 0,005М максимальная интенсивность тепловыделения наблюдается при $\tau = 1$ ч, после чего наблюдается медленный спад в течение 2 ч 30 мин., а начиная с 3 ч 40 мин. резкое падение тепловыделения. С увеличением концентрации ионов марганца в растворе сорбция ионов является эндотермическим процессом. При увеличении концентрации с 0,017М до 0,049М интенсивность тепловыделения увеличивается. Максимальная интенсивность тепловыделения наблюдается для всех исследованных концентраций в течение 45 мин., после чего она уменьшается. Если рассматривать сорбцию ионов марганца на катионите в аммонийной форме (рис. 2), то процесс является эндотермическим. При минимальной концентрации 0,002М интенсивность тепловыделения увеличивается в течение 3 ч, а затем не изменяется. С увеличением концентрации начиная с 0,009М раствора тепловыделение увеличивается в течение 30 мин, а затем резко уменьшается.

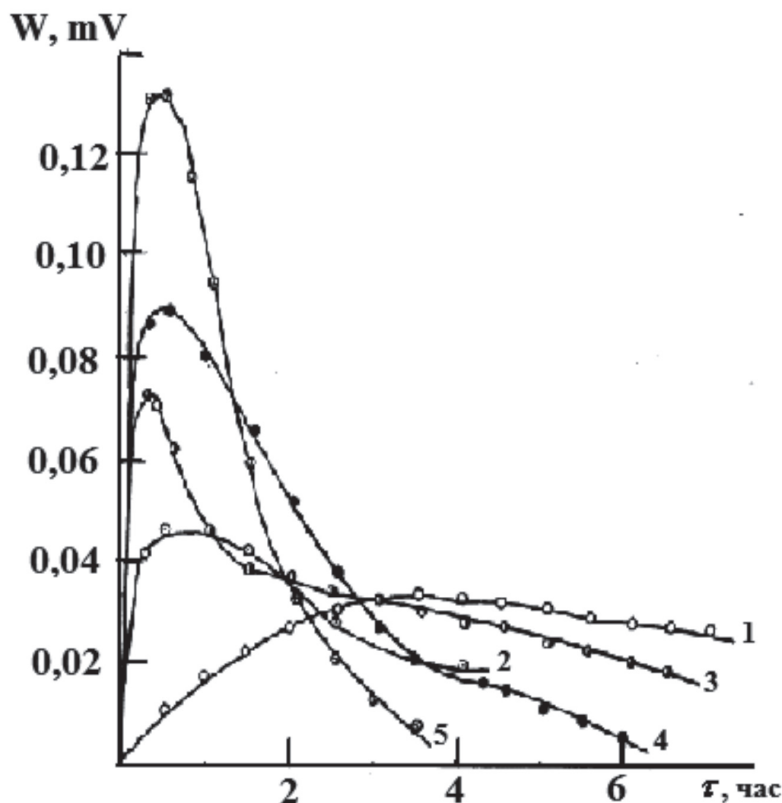


Рис. 1. Зависимость интенсивности тепловыделения от времени при сорбции ионов марганца катионитом КФП-12 в H^+ - форме.
Концентрация ионов марганца, моль/дм³: 0,002 (1), 0,005 (2)

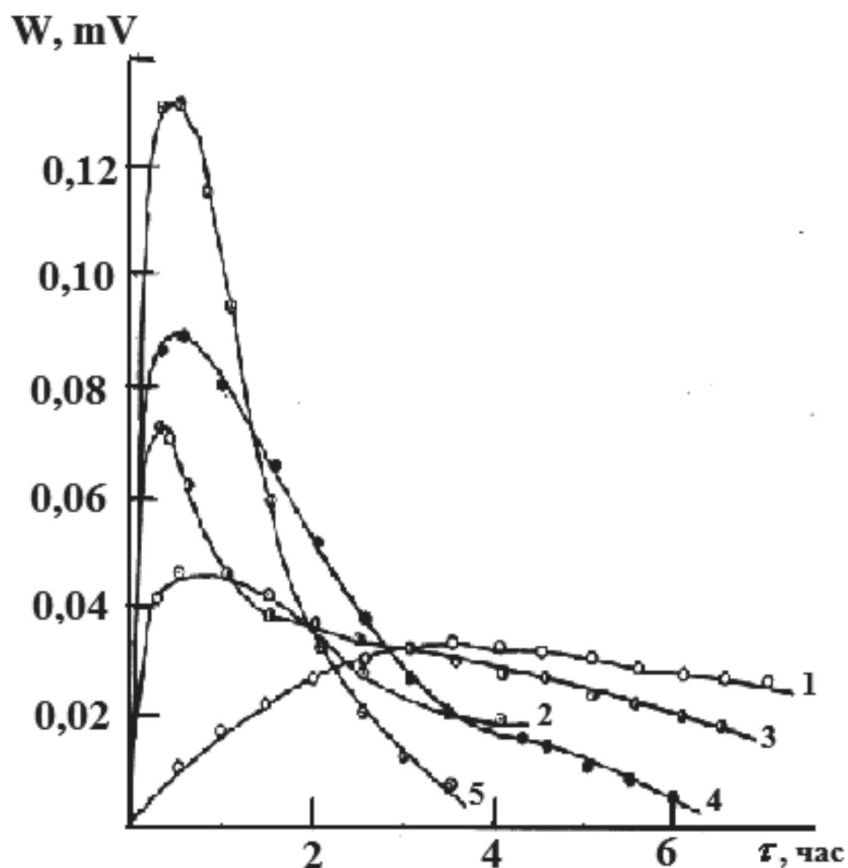


Рис. 2. Зависимость интенсивности тепловыделения от времени при сорбции ионов марганца катионитом КФП-12 в NH_4^+ -форме. Концентрация ионов марганца, моль/дм³: 0,002 (1), 0,009 (2), 0,017 (3), 0,027 (4), 0,032 (5)

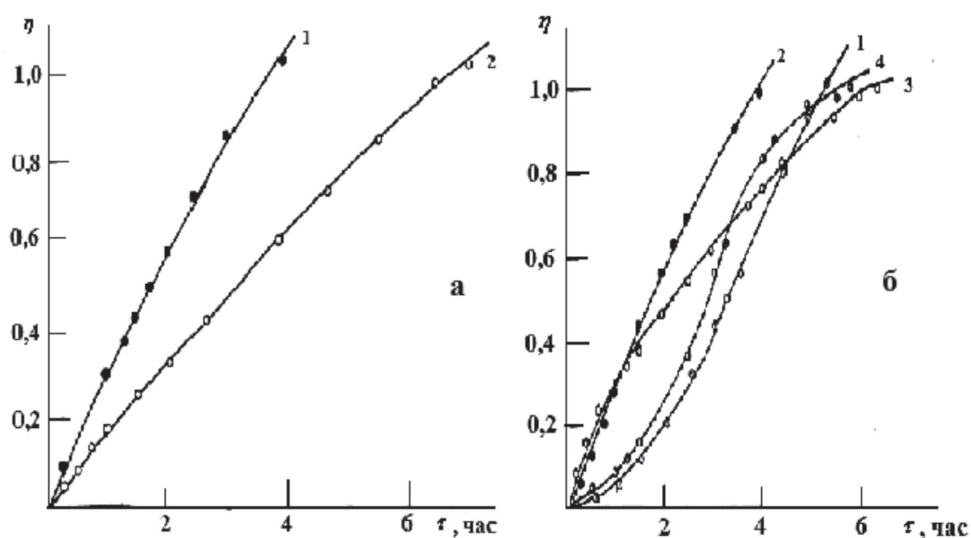


Рис. 3. Зависимость доли тепловыделения от времени ионов марганца катионитом КФП-12 в H^+ - (а) и NH_4^+ - (б) формах. Концентрация ионов марганца, моль/дм³: 0,002 (1), 0,008 (2), 0,017 (3), 0,027 (4), 0,032 (5)

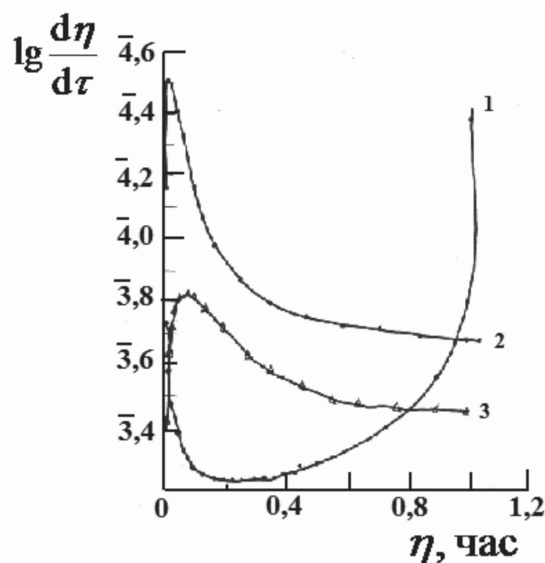


Рис. 4. Зависимость логарифма относительной скорости тепловыделения от его доли при сорбции ионов марганца катионитом КФП-12 в H^+ -форме. Концентрация ионов марганца, моль/дм³: 1,0 (1), 0,02 (2), 0,1 (3)

Доля тепловыделения (η) для исследованных ионов марганца приведены на рис. 3. С увеличением концентрации ионов металла в растворе изменяется и ход кривой зависимости доли тепловыделения от времени. Так, за 60 мин процесс сорбции на H^+ -форме катионита для ионов марганца с концентрацией 0,002 моль/дм³ протекает на 25 %, а для концентрации 0,049 моль/дм³ на 32 %. Полное превращение достигается за 240 и 335 мин. соответственно. Для аммонийной формы катионита процесс сорбции ионов протекает на 5 % (для $C=0,002M$) и на 8 % (для $C=0,049M$) за то же самое время. Полное превращение достигается за 440 и 245 мин. соответственно. Из графиков зависимости $\lg(d\eta/dt) = f(\eta)$ следует, что для ионов марганца при малых концентрациях характер зависимости линейный (рис. 4). С увеличением же концентрации характер зависимости изменяется, на кривых имеются точки перегиба. Такое поведение хода кривых хорошо согласуется с литературными данными [1], чем меньше скорость диффузии ионов марганца в грануле, тем меньше скорость теплопоглощения, а время сорбции больше.

На основании данных калориметрических измерений был определен тип кинетики сорбции. Эти данные подтверждают гелевый тип кинетики. Обработка результатов

исследования проводились с использованием уравнения [2]:

$$F = \theta_t / \theta_\infty = 1 - \frac{6}{\pi} \sum \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2)$$

$$Bt = F_0 = -\frac{\bar{D}\pi^2 t}{r^2},$$

где Bt – безразмерный параметр хомогонности; θ_t и θ_∞ – соответственно степень насыщения ионита через t секунд и бесконечно большое время; F – степень обмена или степень достижения равновесия; \bar{D} – коэффициент диффузии (взаимодиффузии), см²/с; r – радиус зерна ионита, мм; t – время, с; n – ряд целых чисел 1, 2, 3, 4, 5, ...

В соответствии с этим уравнением линейная зависимость Bt от t служит доказательством того, что скоростьопределяющей стадией процесса ионного обмена является диффузия внутри зерна ионита. На рис. 5. приведены кинетические кривые сорбции и зависимость $Bt = f(t)$. Для всех исследованных систем наблюдается линейная зависимость. Это дает основание считать, что скорость процесса определяется диффузией в гель. Рассчитанные коэффициенты диффузии приведены в табл. 1.

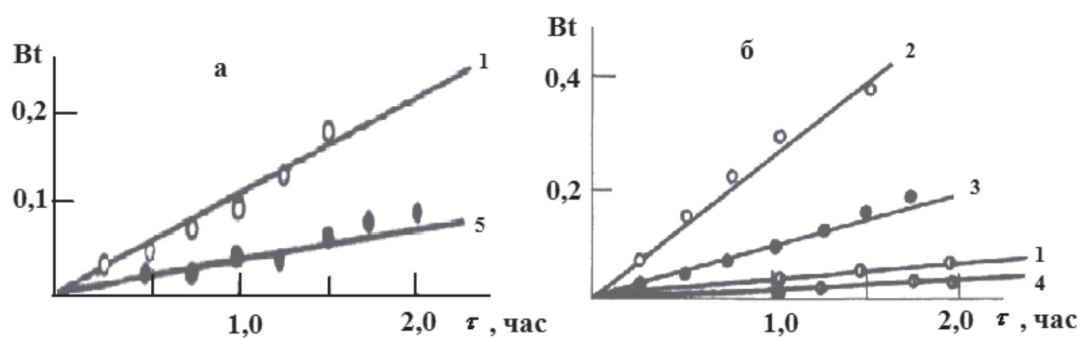


Рис. 5. Зависимость Bt от t при сорбции ионов марганца катионитом КФП-12 в H^+ - (а) и NH_4^+ - (б) формах. Концентрация ионов марганца, моль/дм³: 0,002 (1), 0,008 (2), 0,017 (3), 0,027 (4), 0,032 (5)

Таблица 1

Значения коэффициентов диффузии процесса сорбции ионов из растворов $MnF_2 - H_2O$ катионитом КФП-12

Система	$C, \text{ ммоль/см}^3$	$\bar{D} \cdot 10^8, \text{ см}^2/\text{с}$
H^+ – форма		
MnF_2	0,002	0,2
	0,027	0,9
NH_4^+ – форма		
MnF_2	0,002	0,8
	0,008	1,6
	0,017	6,1
	0,027	9,4

Как видно из табл. 1, значения коэффициентов диффузии увеличиваются с ростом концентрации ионов в растворе. Это может быть объяснено уменьшением вклада химической реакции образования комплексных соединений.

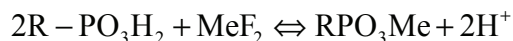
Калориметрические исследования дают возможность рассчитать и тепловой эффект (ΔH) при сорбции ионов катионитом. Значения теплового эффекта приведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение теплового эффекта реакции от степени заполнения двухзарядными катионами катионита КФП-12

Система	$C, \text{ моль/дм}^3$	Степень заполнения	Измеренное количество тепла	$\Delta H, \text{ кДж/моль}$
H^+ – форма				
MnF_2	0,002	0,017	-1476,330	-287,00
	0,005	0,050	-98,911	-3,46
	0,017	0,067	+449,913	+18,89
	0,027	0,1	+754,164	+14,62
	0,032	0,069	+1460,114	+33,63
	0,049	0,3	+1015,733	+9,64
NH_4^+ – форма				
MnF_2	0,005	0,100	+164,459	0,100
	0,009	0,137	+772,062	0,137
	0,017	0,150	+726,700	0,150
	0,027	0,367	+272,930	0,367
	0,032	0,300	+2293,925	0,300

Из результатов видно, что тепловой эффект сорбции из фторидных растворов зависит от степени заполнения катионита. Причем меняется не только величина, но и знак теплового эффекта. Такое влияние природы ионов можно объяснить тем, что в результате ионного обмена:



выделяется катион водорода, который может связываться с ионом фтора



Чтобы оценить энергию образования вторичных продуктов произвели термодинамический расчет предполагаемых веществ [3], табл. 3. В данном случае это могут быть не только молекулы фтористоводородной кислоты, а также различные по составу комплексные ионы фторидов металлов.

Таблица 3

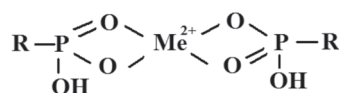
Энергия образования вторичных продуктов в процессе сорбции ионов двухзарядных металлов

Система	ΔH_f , кДж/ моль					
	HF	MeF ⁺	MeF ₂	[MeF ₃] ⁻	[MeF ₄] ²⁻	[MeF ₆] ⁴⁻
MnF ₂	19,3	14,17	-28,34	42,51	56,68	85,02

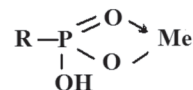
Из данных табл. 3. видно, что образование нейтральных молекул фторидов металлов и фтористоводородной кислоты идет с выделением тепла, а образование комплексных ионов с поглощением тепла. Таким образом, можно предположить, что в начальный момент сорбции изученных ионов из фторидных растворов катионитом КФП-12 на общий энергетический эффект процесса существенное влияние может оказать возможное образование фтористоводородной кислоты. Сравнивая данные калориметрических измерений при различных степенях заполнения катионита с учетом поправки на возможное образование фтористоводородной кислоты, можно сделать вывод, что это влияние будет возрастать с увеличением степени заполнения ионита и может привести даже к смене знака суммарного теплового эффекта.

Как показывают результаты табл. 2 для водородной формы катионита изменение степени заполнения приводит к изменению знака значения теплового эффекта.

При малых концентрациях ионов переходных металлов происходит реализация координационной связи (экзотермический процесс), сорбируемые ионы взаимодействуют с двумя фиксированными группами по схеме:



С увеличением концентрации ионов в растворе увеличиваются энергетические затраты системы, связанные с образованием структур



определенной стереохимии (эндотермический процесс).

Таким образом, микрокалориметрические исследование процесса сорбции ионов марганца катионитом КФП-12 дает большую информацию для определения механизма сорбции, изучения влияния различных факторов на кинетику процесса и состояния равновесия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копылова В.Д., Вальдман А.И., Вальдман Д.И., Бойко Э.Т. // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1985. – № 17. – С. 33-39.
2. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.
3. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.