

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО СОРБЕНТА С УЧЁТОМ ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ДЕСОРБЦИИ

Е.Р. Шукин, З.Л. Шулиманова, Н.В. Малай, Л.И. Трахтенберг

Белгородский государственный университет,
308015, г. Белгород, ул. Победы, 85
127412, Москва, ИВТ РАН
e-mail: malay@bsu.edu.ru; evgrom@yandex.ru

Проведено математическое моделирование, протекающего в кинетическом режиме, процесса сорбции нескольких видов катионов из разбавленного неподвижного жидкого раствора на поверхности плоского сорбента.

Получены формулы, позволяющие оценивать зависимость поверхностной концентрации основных адсорбированных катионов от времени с учётом заполнения поверхности сорбента основными и примесными катионами и десорбции с поверхности сорбента, содержащих и не содержащих катионы адсорбционных центров.

Ключевые слова: адсорбция, десорбция

Селективные сорбенты получают, закрепляя на поверхности подложек специфические адсорбционные центры в виде сложных молекул, например, молекулы краун-эфиров, образующих стабильные комплексы с рассматриваемыми видами катионов [1,2]. Такие сорбенты имеют большое практическое значение и используются, в частности, для извлечения из водных растворов катионов радиоактивных тяжелых металлов. Поэтому исследование процессов адсорбции катионов на сорбентах с различными адсорбционными центрами и разработка модели этих процессов является важной и актуальной задачей.

Моделирование диффузионно-кинетического процесса адсорбции катионов из разбавленного неподвижного жидкого раствора на поверхности плоского сорбента было проведено в работах [2-4].

Формулы работы [2] позволяют оценивать зависимость от времени поверхностной концентрации $n_i^{(s)}$ адсорбированных катионов при концентрациях $n_i^{(s)}$ значительно меньших поверхностной концентрации N свободных адсорбированных центров. При выводе формул был учтён диффузионно-кинетический механизм адсорбции катионов. Проведённый в [2] анализ показал, что скорость сорбции существенно зависит как от характера взаимодействия катионов с поверхностью сорбента, так и от концентрации катионов в объёме раствора.

В работе [3] получены формулы, позволяющие оценивать зависимость концентрации катионов на поверхности сорбента от времени уже с учётом десорбции. При этом показано, что десорбция может привести к заметному уменьшению поверхностной концентрации катионов $n_i^{(s)}$. С помощью найденных в [3] формул показано, что, в случае малой объёмной концентрации катионов, процесс сорбции катионов из неподвижных растворов можно значительно ускорить, искусственно перемещение катионов в направлении поверхности сорбента.

Вывод формул в работе [3], как и в работе [2], был проведен при условии $n_i^{(s)} \ll N$, когда (с точностью до малых членов, пропорциональных $n_i^{(s)} / N$) оценку значений $n_i^{(s)}$ можно проводить, не учитывая влияния уже заполненных адсорбцион-

ных центров на скорость сорбции катионов на оставшейся свободной от катионов части поверхности сорбента. В связи с этим в работе [4] проведено моделирование диффузионно-кинетического процесса адсорбции двух видов катионов на поверхности сорбента с учётом влияния на скорость сорбции уже заполненных адсорбционных центров. Полученные в [4] формулы позволяют оценивать зависимость поверхностной концентрации катионов от времени с учётом заполнения поверхности сорбента катионами. При выводе формул возможность десорбции свободных адсорбционных центров и центров с катионами не учитывалась. Проведённый в [4] анализ, в частности, показал, что процесс сорбции катионов на поверхности сорбента в чисто кинетическом режиме протекает при временах t , удовлетворяющих условию $\sqrt{z_i} \ll 1$, где $z_i = h_i t / D_i$, $h_i = K_i N_0$, K_i – константа скорости образования комплекса i -го вида катиона с адсорбционным центром, N_0 – концентрация свободных адсорбционных центров на поверхности сорбента в начальный момент времени $t=0$, D_i – коэффициент диффузии катионов. При $\sqrt{z_i} \ll 1$ значение объёмной концентрации катионов $n_i^{(v)}$ у поверхности сорбента с точностью до малых членов, пропорциональных $\sqrt{z_i}$, можно считать равной концентрации катионов $n_{i0}^{(v)}$ в объёме раствора. В случае чисто кинетического режима сорбции все свободные адсорбционные центры на поверхности сорбента заполняются при $K_i n_{i0}^{(v)} t \geq 3$ ($K_i n_{i0}^{(v)} t \equiv n_{i0}^{(v)} D_i z_i / N_0 h_i$). Проведённое в [4] сравнение теоретических и экспериментальных результатов показало, что адсорбция катионов на поверхности плёнки, содержащей краун-эфиры, протекает в кинетическом режиме.

На практике [3] сорбцию катионов на поверхности сорбента могут одновременно сопровождать десорбция с поверхности сорбента как адсорбционных центров с рассматриваемыми видами катионов, так и свободных адсорбционных центров. Это обстоятельство желательно учитывать при моделировании процесса сорбции.

В данной работе рассматривается модель, протекающей в чисто кинетическом режиме, адсорбции n видов катионов из неподвижного раствора на поверхности плоской пластины сорбента, содержащей адсорбционные центры одного типа. Вывод формул проводится с учётом влияния на интенсивность сорбции процесса заполнения адсорбционных центров катионами. Учтена также возможность десорбции с поверхности сорбента как свободных, так и содержащих катионы адсорбционных центров. При этом предполагается, что концентрация ионов мала настолько, что можно пренебречь взаимодействием катионов друг с другом как в растворе, так и на поверхности сорбента. Таким образом, отрицательное влияние двойного слоя на процесс адсорбции не учитывается.

Сорбция катионов протекает при $\sqrt{z_i} \ll 1$, что позволяет считать объёмную концентрацию катионов $n_i^{(v)}$ у поверхности сорбента равной концентрации катионов в растворе $n_{i0}^{(v)}$, где индекс i обозначает вид катиона (в данном случае $i = 1, 2, \dots, n$).

Скорость поглощения катионов i -го вида адсорбционными центрами на поверхности сорбента пропорциональна произведению концентрации $n_{i0}^{(v)}$ этих катионов у активной поверхности сорбента на поверхностную концентрацию $N(t)$ свободных адсорбционных центров. При этом плотность потока катионов $q_i^{(+)}$, оседающих на поверхности сорбента, можно приближенно оценивать по следующей формуле:

$$q_i^{(+)} = K_i N(t) n_{io}^{(v)}. \quad (1)$$

Уменьшение со временем t поверхностной концентрации свободных адсорбционных центров может происходить в результате их заполнения катионами, а также отрыва от поверхности сорбента. Плотность потока свободных адсорбционных центров ξ_N , уходящих с поверхности сорбента в результате отрыва, будем считать равной

$$\xi_N = -p^{(s)} N. \quad (2)$$

При этом зависимость N от времени t описывается следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{dN}{dt} = \xi_N - \sum_{i=1}^n q_i^{(+)}, N|_{t=0} = N_o, \quad (3)$$

где N_o – концентрация свободных адсорбционных центров на поверхности сорбента в начальный момент времени $t=0$.

Решение задачи Коши (3), проведённое с учётом выражений (1) и (2) имеет вид:

$$N = N_o \exp(-\lambda t), \quad (4)$$

где $\lambda = p^{(s)} + \sum_{i=1}^n \Delta_i$, $\Delta_i = K_i n_{io}^{(v)}$.

На поверхности сорбента, наряду с адсорбцией катионов металла, может происходить и их десорбция. Десорбция катионов металла, что было отмечено выше, происходит главным образом в результате отрыва от поверхности сорбента сложных молекулярных комплексов, содержащих катионы. Зависимость концентрации катионов металла $n_i^{(s)}$ на поверхности сорбента от времени t найдём при плотности потока $q_i^{(-)}$ катионов металла, уходящих с поверхности сорбента за счёт десорбции, равной

$$q_i^{(-)} = -p_i n_i^{(s)}, \quad (5)$$

где p_i – кинетический коэффициент, характеризующий интенсивность десорбции.

При этом кинетика процесса сорбции катионов i -го вида описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{dn_i^{(s)}}{dt} = q_i^{(-)} + q_i^{(+)}, n_i^{(s)}|_{t=0} = 0. \quad (6)$$

Интегрирование (6), проведённое с учётом формул (1), (4) и (5), приводит к следующим

выражениям для $n_i^{(s)}$ и $n^{(s)} = \sum_{i=1}^n n_i^{(s)}$:

$$n_i^{(s)}(t) = \frac{\Delta_i}{\lambda - p_i} [\exp(-p_i t) - \exp(-\lambda t)] N_o, \quad (7)$$

$$n^{(s)}(t) = N_o \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{\lambda - p_i} [\exp(-p_i t) - \exp(-\lambda t)] \quad (8)$$

При $p^{(s)} = p_i$, получаем

$$n_i^{(s)}(t) = \left(\frac{\Delta_i}{\sum_{i=1}^n \Delta_i} \right) \left[1 - \exp\left(-t \sum_{i=1}^n \Delta_i\right) \right] N_o \exp(-p^{(s)} t), \quad (9)$$

$$n^{(s)}(t) = \left[1 - \exp\left(-t \sum_{i=1}^n \Delta_i\right) \right] N_o \exp(-p^{(s)} t). \quad (10)$$

Если $p^{(s)} = p_i = 0$, то

$$n_i^{(s)}(t) = \left(\Delta_i / \sum_{i=1}^n \Delta_i \right) \left[1 - \exp \left(-t \sum_{i=1}^n \Delta_i \right) \right] N_o, \quad (11)$$

$$n^{(s)}(t) = \left[1 - \exp \left(-t \sum_{i=1}^n \Delta_i \right) \right] N_o. \quad (12)$$

При $n = 2$ формула (11) переходит в формулу (20) работы [4].

В случае $n = 1$ формулы (7), (9), (11) принимают следующий вид:

$$n_1^{(s)} = \frac{\Delta_1}{(\lambda - p_1)} [\exp(-p_1 t) - \exp(-\lambda t)] N_o \quad (13)$$

$$n_1^{(s)} = [1 - \exp(-\Delta_1 t)] N_o \exp(-p^{(s)} t), \quad (14)$$

$$n_1^{(s)} = [1 - \exp(-\Delta_1 t)] N_o. \quad (15)$$

Если не учитывается влияние процесса заполнения адсорбционных центров на кинетику сорбции, то оценку зависимости $n_i^{(s)}$ от времени можно проводить по формуле (16):

$$n_1^{(s)} = \frac{h_i n_o^{(v)}}{p_i} [1 - \exp(-p_i t)], \quad (16)$$

где $h_i = K_i N_o$. При $p_i \rightarrow 0$ (отсутствие десорбции) формула (16) переходит в (17):

$$n_1^{(s)} = h_i n_o^{(v)} t. \quad (17)$$

Результаты экспериментов по осаждению катионов меди и свинца из водных растворов на поверхностях сорбентов, содержащих прочно закреплённые (радиационно-химический способ) и слабо закреплённые (физическая иммобилизация) молекулы краун-эфира, были проведены в работе [2]. Осаждение катионов меди Cu^{2+} в [2] происходило из водного раствора с $n_{Cu^{2+}}^{(v)} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($n_{Cu^{2+}}^{(v)} = 3 \cdot 10^{17}$ см³) на поверхности полимерной матрицы, с закреплёнными на ней молекулами краун-эфира 15-краун-5. Удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных результатов работы [2] по осаждению катионов Cu^{2+} в случае прочно закреплённых молекул краун-эфира было получено при $\Delta_1 = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $p_1 = p^{(s)} = 0$ и в случае слабо закреплённых при $\Delta_1 = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $p_1 = p^{(s)} = 0,07 \text{ мин}^{-1}$ (см. табл.1).

В табл. 1 приведены экспериментальные и теоретические результаты по зависимости относительной концентрации $(\hat{n}_1^{(s)}(t) = n_1^{(s)}(t)/n_1^{(s)}(t)|_{t=3 \text{ мин}})$ от времени t .

Таблица 1

Сравнение теоретических и экспериментальных [2] результатов по зависимости отношения $(\hat{n}_{Cu^{2+}} = n_{Cu^{2+}}(t)/n_{Cu^{2+}}(t)|_{t=3 \text{ мин}})$ от времени t

	t, мин	$\hat{n}_{Cu^{2+}}^{(s) \text{ экс.}}$	$\hat{n}_{Cu^{2+}}^{(s) \text{ теор.}}$
Молекулы краун-эфира химически связаны с поверхностью сорбента, $p = 0$	3	1	1
	9	2,12	2,17
	27	3,23	3,12
Иммобилизованные молекулы краун-эфира, $p_1 = p^{(s)} = 0,07$	3	1	1
	10	1,32	1,40
	21	0,95	0,85

Оценки были проведены по формуле (14). Параметру $\Delta_1 = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ соответствует значение кинетической константы $K_1 = 7 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3 / \text{с}$. Более полные эксперименты



по осаждению катионов свинца Pb^{2+} из водных растворов с $\rho_{Pb^{2+}}^{(v)} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($n_{i0}^{(v)} = 3 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$) на сшитых полиакриламидных плёнках, содержащих в качестве адсорбционных центров молекулы циклического краун-эфира 18-краун-6 были проведены в работе [4]. Концентрация краун-эфира, равномерно распределённого в объёме плёнки, составляла $5 \cdot 10^{-5}$ моль/см 3 . Согласно предложенной модели катионы поглощаются только молекулами краун-эфира на поверхности плёнки. Можно предположить, что такими «поглотителями» катионов являются молекулы краун-эфира, содержащиеся в поверхностном мономолекулярном слое с толщиной $5 \cdot 10^{-8}$ см. Это означает, что величина N_0 в нашем случае составляет в первом приближении $2 \cdot 10^{12}$ моль/см 2 ($N_0 = 1,2 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$).

Достаточно хорошее согласие экспериментальных [4] и теоретических результатов было получено при коэффициенте $\Delta_1 = 6 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$, $p_1 = p^{(s)} = 0$ (см. табл. 2). Найденному параметру $\Delta_1 = 6 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$ соответствуют кинетические константы $K_1 = 2 \cdot 10^{-21}$ см 3 /с, $h_1 = 3 \cdot 10^{-9}$ см/с и при $t = 90$ мин значение переменной $\sqrt{z_1} = 6 \cdot 10^{-5}$.

Таблица 2

Сравнение теоретических и экспериментальных [4] результатов по зависимости ($\tilde{n}_{Pb^{2+}} = n_{Pb^{2+}}(t)/n_{Pb^{2+}}(t)|_{t=0, \text{мин}}$) от времени t

t , мин	$\tilde{n}_{Pb^{2+}}^{\text{эксп.}}$	$\tilde{n}_{Pb^{2+}}^{\text{теор.}} (15)$	$\tilde{n}_{Pb^{2+}}^{\text{теор.}} (17)$
10	1	1	1
30	2,07	2,18	3
90	3,28	3,18	9

Численные оценки показали, что заполнение поверхности сорбента катионами может оказать заметное влияние на скорость их адсорбции уже при отношении $n_1^{(s)}/N_0 = 0,3$ (см. табл. 3). Расчёты были проведены по формулам (15) и (17) при $\Delta_1 = 6 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$.

Таблица 3

Зависимость отношения $n_1^{(s)}/N_0$ от времени t

t , мин	$n_1^{(s)}/N_0$ формула (15)	$n_1^{(s)}/N_0$ Формула (17)
0	0	0
10	0,3023	0,36
25	0,5934	0,9
60	0,8847	
90	0,9603	
150	0,9955	

Присутствие посторонних катионов, способных занимать вакантные места на поверхности сорбента, может значительно снизить поверхностную концентрацию рассматриваемых видов катионов. Это достаточно хорошо показывают данные табл. 4, в

которой приведены зависимости отношения $n_1^{(s)}/N_\sigma$ основных катионов с $\Delta_1 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ от времени, адсорбируемых из раствора содержащего примесные катионы второго сорта. Оценки проведены по формуле (11) при $\Delta_2^{(1)} = 0$, $\Delta_2^{(2)} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ и $\Delta_2^{(3)} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

Таблица 4

Зависимости отношения $n_1^{(s)}/N_\sigma$ от времени t
в растворе с двумя видами катионов

t , мин	$n_1^{(s)}/N_\sigma$ $\Delta_2^{(1)}$	$n_1^{(s)}/N_\sigma$ $\Delta_2^{(2)}$	$n_1^{(s)}/N_\sigma$ $\Delta_2^{(3)}$
0	0	0	0
10	0,3023	0,2566	0,2201
25	0,5934	0,4174	0,3109
60	0,8847	0,4936	0,3328
90	0,9603	0,4992	0,3333
150	0,9955	0,4999	0,3333

Таким образом, разработана математическая модель, протекающей в кинетическом режиме на поверхности селективного сорбента, сорбции нескольких видов катионов с учётом влияния, оказываемого на процесс осаждения, заполнения поверхности сорбента катионами, а также десорбции как содержащих, так и свободных от катионов адсорбционных центров. Получены формулы, позволяющие с учётом рассмотренных механизмов, оценивать зависимость поверхностной концентрации катионов от времени. Проведенный теоретический анализ показал, что заполнение поверхности сорбента катионами может существенно снизить скорость адсорбции. Присутствие посторонних катионов может привести к существенному уменьшению концентрации основных катионов на поверхности сорбента. Результаты расчётов хорошо согласуются с экспериментом.

Литература

1. Григорьева Г.А., Волков В.И. и др. Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С.91.
2. Трахтенберг Л.И., Герасимова Г.Н., Громов В.Ф. и др. // ЖФК. 2004. Т.78. С.696.
3. Трахтенберг Л.И., Шукин Е.Р., Герасимов Г.Н. и др. // Химическая физика. 2006.Т. 25. С.50-54.
4. Герасимов Г.Н., Шукин Е.Р., Громов В.Ф., Кожушнер М.А., Трахтенберг Л.И. // Жур. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 1819-1824.

FEATURES OF CATIONS' KINETIC ADSORPTION ON THE SURFACE OF THE SELECTIVE SORBENT IN VIEW OF THEIR DESORPTION OPPORTUNITY

E.R. Shchukin, Z.L. Shulimanova, N.V. Malaj, L.I. Trahtenberg

Belgorod State University, 308007, Belgorod, St. Student's 14,
Institute of High Temperatures, Moscow 127412
e-mail: malaj@bsu.edu.ru; evgrom@yandex.ru

The mathematical modeling process of several kinds of cat ions sorption proceeding in a kinetic mode is studied. Cat ions are from the diluted motionless liquid solution on a surface of a flat sorbent.

Received formulas allow to estimate dependence of superficial concentration of the basic adsorbed cat ions on time in view of filling a surface of a sorbent by the basic as well as impurity cat ions and desorption from a sorbent surface containing and not containing of adsorption centers cat ions.

Key words: adsorption, desorption.