

УДК 546.791:[574.63+544.723]

И.Е. Калиниченко, Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, С.А. Кобец

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ U(VI) НА ОСНОВЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
kio_achem@ukr.net

Изучена сорбция U(VI) слоистыми двойными гидроксидами цинка и алюминия, содержащими в межслоевом пространстве ионы карбоната или диэтилентриаминпентаацетата. Установлено, что скорость поглощения U(VI) пропорциональна его концентрации в растворе и содержанию свободных активных центров сорбента. Константа скорости при 20°C, отнесенная к концентрациям в растворе U(VI) и активных центров исследованных сорбентов, составляет соответственно 163 и 238 М⁻¹·мин⁻¹. Предложенный метод изучения кинетики сорбции сравнивается с известной концепцией реакций псевдовторого порядка.

Ключевые слова: моделирование кинетики реакций, сорбция, уран (VI).

Введение. Кинетические характеристики сорбционных реакций необходимы в связи с выяснением природы последних и моделированием технологических процессов. Авторы многочисленных исследований сорбции [1 – 3] разработали относительно простую концепцию реакций псевдопервого и псевдовторого кинетических порядков. В первом случае наблюдается прямая зависимость разности логарифмов величины сорбции от ее продолжительности, а во втором – такая же зависимость разности обратных величин сорбции от ее продолжительности. Известно, что при использовании в технике крупнозернистых сорбентов важную роль играет диффузия удаляемого из воды вещества в слое сорбента. Кинетика таких реакций оказалась достаточно сложной [4, 5]. С другой стороны, при очистке воды и реактивов, а также при проведении разнообразных

© И.Е. Калиниченко, Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, С.А. Кобец, 2015

научных исследований применяют высокодисперсные сорбенты и даже наночастицы. По-видимому, быстрые процессы диффузии в слое сорбента в таком случае можно не учитывать, а сорбцию рассматривать как одностадийное взаимодействие частиц сорбата с активными центрами сорбента, равномерно распределенными в объеме раствора. Одностадийные же процессы в растворах в большинстве своем представляют собой реакции второго кинетического порядка [6, 7].

Цель данной работы – разработка альтернативного способа моделирования процессов сорбции для расчета кинетических параметров таких реакций с учетом изменяющихся во времени концентраций адсорбата и активных центров адсорбента.

В качестве объекта исследований выбрано взаимодействие U(VI) в водных растворах с двумя синтетическими сорбентами – слоистыми двойными гидроксидами на основе цинка и алюминия, интеркалированными карбонатом и диэтилентриаминпентаацетатом. Гидроталькитоподобные сорбенты находят применение для очистки водных сред от примесей токсикантов катионной и анионной природы [8 – 11].

Методика эксперимента. Синтез, химический анализ и рентгенографические исследования сорбентов состава $[Zn_4Al_2(OH)_{12}]CO_3 \cdot 8H_2O$ (Zn,Al- CO_3) и $[Zn_4Al_2(OH)_{12}](ДТПА) \cdot 8H_2O$ (Zn,Al-ДТПА) описаны в работе [9]. Исходный 0,01 М раствор U(VI) готовили по навеске препарата $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ ("х.ч."), а рабочие растворы – разбавлением исходного дистиллятом. На рН-метре И-160 М устанавливали величину рН рабочего раствора $7,8 \pm 0,1$ с помощью растворов NaOH и HCl. Постоянную ионную силу, равную 0,01, создавали перхлоратом натрия. К 50 см³ раствора U(VI) добавляли 50 – 100 мг сорбента и полученную смесь встряхивали при $20 \pm 1^\circ C$ в течение 10 – 100 мин. Сорбент отделяли центрифугированием (5000 об/мин в течение 30 мин) и в водной фазе определяли концентрацию U(VI) в сильноокислой среде (5 М HNO_3) [12]. В качестве фотометрического реагента использовали арсеназо III. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре КФК-3-01 при 656 нм в кювете с толщиной слоя 5 см.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены изотермы сорбции U(VI) как функция Ленгмюра – зависимости удельной сорбции (a) от разности концентраций введенного U(VI)₀ и сорбированного U(VI)_s. По этим данным были рассчитаны значения предельной сорбции U(VI) и предельной концентрации в растворе активных центров сорбентов (R_0).

Данные, иллюстрирующие изменение концентрации $U(VI)$ в растворе для двух разных навесок исследуемых сорбентов, приведены в табл.1. Условия проведения реакций выбраны такими, чтобы начальная концентрация $U(VI)$ либо равнялась таковой активных центров каждого сорбента, либо вдвое ее превышала.

Таблица 1. Зависимость концентрации $U(VI)$ в растворе от продолжительности сорбции

Сорбент/его масса, мг	R_0 , мкМ	Концентрация $U(VI)$ в растворе (мкМ) в зависимости от продолжительности сорбции, мин					
		0	10	20	40	60	80
$Zn,Al-CO_3/50$	113,6	232,0	192,0	180,3	155,5	142,5	143,8
То же /100	227,2	232,0	152,0	115,4	83,6	67,2	63,2
$Zn,Al-ДТПА/50$	166,7	336,0	243,0	209,0	188,5	176,6	171,8
То же /100	333,4	336,0	171,6	129,4	81,4	59,5	50,9

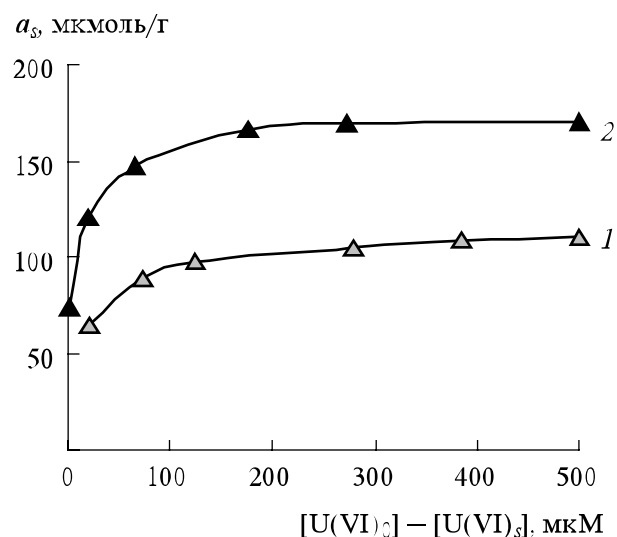


Рис. 1. Изотермы сорбции $U(VI)$ на сорбентах $Zn,Al-CO_3$ (1) и $Zn,Al-ДТПА$ (2) при навеске 100 мг.

В условиях равенства $U(VI)_0$ и R_0 на основе сравнения кинетики сорбции с известными закономерностями кинетики обычных реакций в растворах [6,7] можно сделать вывод, что взаимодействие $U(VI)$ с обоими сорбентами соответствует реакциям второго кинетического порядка:

$$\frac{d[U(VI)]}{dt} = k \cdot [U(VI)] \cdot [R] = k \cdot [U(VI)]^2, \quad (1)$$

Согласно [6, 7] решение уравнения (1) должно быть следующим:

$$\frac{1}{[U(VI)_t]} - \frac{1}{[U(VI)_0]} = k \cdot t, \quad (2)$$

где $[U(VI)_t]$ – текущая концентрация $U(VI)$ в растворе.

Из рис. 2 видно, что в указанных выше условиях действительно наблюдается линейная зависимость обратной концентрации $U(VI)$ от продолжительности сорбции.

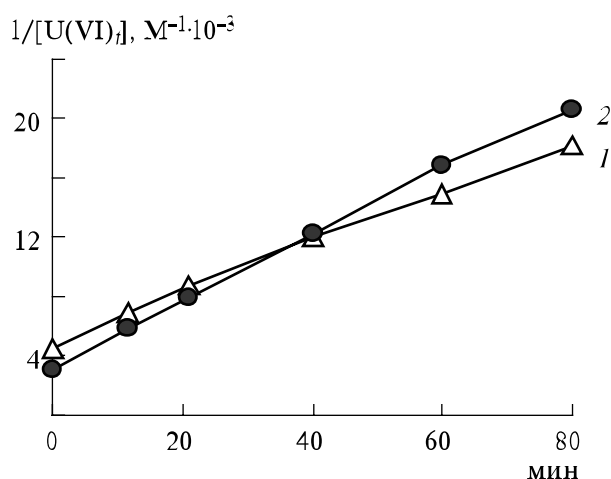


Рис. 2. Зависимость обратной концентрации $U(VI)$ в растворе от продолжительности сорбции при эквимольном количестве активных центров сорбентов $Zn, Al-CO_3$ (1) и $Zn, Al-ДТНА$ (2) (см. табл. 1).

Известно также, что при разных исходных концентрациях компонентов реакции второго порядка зависимость их текущих концентраций от продолжительности взаимодействия будет более сложной [6, 7]. В нашем случае эту зависимость можно представить следующим образом:

$$\frac{1}{[R_0] - [U(VI)_0]} \cdot \ln \frac{[U(VI)_0] \cdot [R_t]}{[R_0] \cdot [U(VI)_t]} = k \cdot t, \quad (3)$$

В табл. 2 приведены результаты расчета константы k с использованием уравнений (2), (3) и разных временных интервалов сорбции.

Таблица 2. Результаты определения константы скорости сорбции $U(VI)$ на основании данных табл. 1 ($P = 0,95$)

Сорбент/его масса, мг	Значения константы k ($M^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) для разных интервалов сорбции (мин)				k , $M^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ (метод [1])
	0 – 20	20 – 40	40 – 60	Среднее*	
Zn,Al-CO ₃ /50	150	154	145	163±30	440
То же /100	193	173	165		215
Zn,Al-ДТПА/50	231	237	266	238±25	600
То же /100	239	228	225		270

*Среднее для обеих навесок сорбента в указанных интервалах сорбции.

Из данных табл. 2 видно, что значение константы k не зависит от массы сорбентов и степени сорбции $U(VI)$. Для сорбентов Zn,Al-CO₃ и Zn,Al-ДТПА среднее значение k составляет соответственно 163 и 238 $M^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ с приемлемыми доверительными интервалами. Анализ метрологических характеристик результатов определения константы при разных навесках сорбентов в соответствии с известными рекомендациями [13] показал, что рассматриваемые выборки принадлежат одной и той же генеральной совокупности.

Кинетика сорбции $U(VI)$ была также изучена на основе модели реакций псевдвторого порядка [1]. В этой модели вместо концентрации активных центров сорбента в расчете на объем раствора используется предельная сорбционная емкость (a_0) и текущая сорбционная емкость (a_t). Решение соответствующего кинетического уравнения представляет собой анаморфозу уравнения (2):

$$\frac{t}{a_t} = \frac{t}{a_0} + \frac{1}{(k \cdot a_0^2)}. \quad (4)$$

Очевидно, при этом предусматривается молярное равенство исходных количеств сорбата и сорбента. Константу скорости реакции определяют по данным экстраполяции отношения t/a_t на нулевое время. На оси ординат при этом отсекается отрезок, равный величине $1/(k \cdot a_0^2)$. Полученные результаты определения константы скорости этим методом (рис. 3) приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, при эквимольном соотношении сорбат – сорбент найденные значения констант скорости мало отли-

чаются от рассчитанных предлагаемым нами методом. При избытке $U(VI)$ величина констант сильно изменяется.

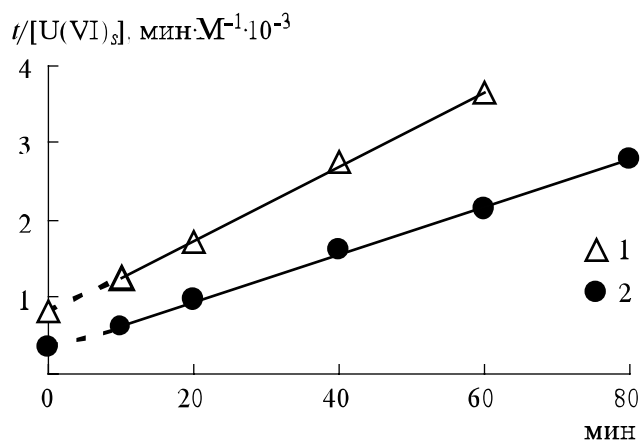


Рис. 3. Зависимость величины параметра $t/[U(VI)]_s$ от продолжительности процесса извлечения $U(VI)$ сорбентами $Zn,Al-CO_3$ (1) и $Zn,Al-ДТПА$ (2) (см. табл. 2).

По нашему мнению, моделирование кинетики сорбционных процессов только на основе концепции реакций псевдопервого и псевдовторого порядков [1, 3] вообще является нецелесообразным, поскольку кинетический порядок может быть и дробным, а также изменяться при других условиях процесса сорбции.

Вполне вероятно, что приведенные в [1, 2] значения констант скорости реакций псевдопервого порядка в большинстве своем мало отличаются от истинных. Механизм же сорбционных процессов остается под вопросом. В то же время довольно распространенный подход к изучению кинетики сорбции реакций псевдовторого порядка, на наш взгляд, является нерациональным. Получить доказательства наличия кинетики реакций второго порядка с использованием уравнения (2) (см. рис.2) проще и нагляднее, чем (4) (см. рис.3). Отметим при этом, что при высоких значениях степени поглощения сорбата последнее уравнение превращается в тождество с очень высоким "коэффициентом корреляции", чего исследователи без достаточного опыта работы не замечают.

Выводы. Предложенный подход к изучению кинетики сорбции имеет преимущества по сравнению с концепцией кинетики псевдопервого и псевдовторого порядков [1]. Он дает возможность оценить метрологические характеристики расчета констант. Условия

эксперимента не ограничиваются эквимолярным соотношением сорбат – сорбент. При установлении механизма сорбции появляется возможность учета процессов диффузии сорбата в слое сорбента, одновременной десорбции, потери активности сорбента вследствие гидролиза и др. В работах [6, 7] описаны необходимые для этого готовые решения соответствующих дифференциальных уравнений.

Резюме. Вивчено взаємодію U(VI) з шаруватими подвійними гідроксидами цинку та алюмінію, що містять в міжшаровому просторі іони карбонату чи діетилентриамінпентаацетату. Встановлено, що швидкість поглинання U(VI) пропорційна його концентрації в розчині та вмісту вільних активних центрів сорбенту. Константа швидкості при 20°C, віднесена до концентрацій у розчині U(VI) та активних центрів досліджених сорбентів, становить відповідно 163 та 238 М⁻¹·хв⁻¹. Запропонований метод вивчення кінетики сорбції порівнюється з відомою концепцією реакцій псевдодругого порядку.

I.E. Kalinichenko, G.N. Pshinko, L.N. Puzyrnaia, S.A. Kobets

MODELING SORPTION OF U(VI) FOR RESEARCH OF THE KINETICS OF PROCESSES IN AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

The sorption of U(VI) on layered double hydroxides of zinc and aluminum in the interlayer space containing carbonate ions or diethylenetriamine pentaacetate is studied. It is shown that the rate of U(VI) sorption is proportional to its concentration in the solution and to the number of active centers of the sorbent. For the sorbents studied, the rate constant at 20°C, per the concentration of U(VI) and active centers of sorbents in the solution was found to be 163 and 238 M⁻¹·min⁻¹, respectively. Proposed method for studying sorption kinetics compared with the known concept pseudo-second order model.

Список использованной литературы

- [1] Ho Y.S., McKay G. // Proc. Biochem. – 1999. – 34. – P. 451–465.
- [2] Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems //J. Hazard. Materials. – 2006. – В136. – P. 681–689.

- [3] *Ho Y.S., Chiang C.C., Hsu Y.C.* // *Sep. Sci. and Technol.* – 2001. – **36**, N11. – P. 2473–2488.
- [4] *Rudenko V.M., Tarasevich Yu.I., Ivanova Z.G.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 1993. – **15**, N 11/12. – P. 715–718.
- [5] *Walker G.M., Hansen L., Hanna J.-A., Allen S.J.* // *Water Res.* – 2003. – **37**. – P. 2081–2089.
- [6] *Бенсон С.* Основы химической кинетики. – М.: Мир, 1964. – 605 с.
- [7] *Шмид Р., Сапунов В.Н.* Неформальная кинетика. – М.: Мир, 1985. – 263 с.
- [8] *Lazaridis N.K., Asouhidou D.D.* // *Water Res.* – 2003. – **37**, N 11. – P. 2875–2882.
- [9] *Pshinko G.N., Kosorukov A.A., Puzyrnaya L.N., Goncharuk V.V.* // *Radiochem.* – 2011. – **53**, N 3. – P. 303–307.
- [10] *Seida Y., Nakano Y.* // *Water Res.* – 2002. – **36**. – P. 1306–1312.
- [11] *Kok-Hui Goh, Teik-Thye Lim, Zhili Dong* // *Ibid.* – 2008. – **42**. – P. 1343–1368.
- [12] *Немодрук А.А., Глухова Л.И.* // *Журн. аналит. химии* – 1963. – **43**, №1. – С. 93–98.
- [13] *Физико-химические методы анализа /Под ред. В.Б. Алексовского и К.Б. Яцимирского* – М.: Химия, 1964. – 452 с.

Поступила в редакцию 04.06.2013 г.