

О КИНЕТИКЕ СОРБЦИИ ТИОСУЛЬФАТНОГО КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА НА АНИОНИТЕ АМ-2Б

А. Е. АГАДЖАНЫАН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН, Р. В. АРУТЮНЯН
 и Г. Г. БАБАЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Ереванский государственный университет

Поступило 13 V 1980

Изучена кинетика сорбции тиосульфатного комплекса серебра на анионите АМ-2Б в зависимости от кислотности и температуры раствора, формы нахождения и крупности смолы, а также от интенсивности перемешивания.

Установлено, что скорость реакции обмена лимитируется диффузией ионов внутри зерна ионита. Рассчитаны коэффициенты диффузии и определено значение энергии активации.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 11.

Изучение влияния различных факторов на кинетику сорбции помогает выбрать оптимальные параметры процесса и оценить возможность увеличения эффективности сорбции. Исследованию сорбции тиосульфатного комплекса серебра на анионитах посвящено ограниченное число работ [1—4], но в них мало внимания уделено механизму этого процесса.

В данной работе изучены кинетические закономерности сорбции тиосульфатного комплекса серебра на анионите АМ-2Б, имеющем пористую структуру и содержащем в основном слабоосновные функциональные группы типа $N(CH_3)_2$ и сильноосновные типа $N(CH_3)_3$.

В качестве характеристик скорости процесса сорбции методом ограниченного объема были получены кинетические кривые $F=f(t)$. Степень превращения F вычислялась как отношение продиффундировавшего за время t вещества в шарообразную частицу (Q_t) к равновесному количеству поглощенного вещества (Q_{∞}). Концентрация серебра в исходном тиосульфатном растворе при 25° во всех циклах при pH 6,0—6,5 составляла 2 ммоль/л. Статистическая обменная емкость (СОЕ) определялась путем контакта навески смолы (1 г, в пересчете на сухой вес) с одинаковым средним размером зерен в набухшем состоянии с 1000 мл раствора тиосульфатного комплекса серебра до установления равновесия. Отбор проб раствора производился через 5, 10, 20, 30, 60 мин, а затем через каждый час. Общий объем отобранных за время

опыта проб не превышал 2,5% от начального объема раствора. Количество серебра, сорбированного анионитом, рассчитывали по разности между исходным и оставшимся его содержанием в растворе к моменту отбора проб. Определение серебра в растворе проводилось с помощью атомно-абсорбционного анализатора «Спектр-1».

В начале работы было изучено влияние гидродинамического режима на скорость сорбции. Исследования показали, что скорость перемешивания жидкости при турбулентном режиме ($Re=4800$, $n=1,5$ об/с) практически не влияет на скорость сорбции и время достижения степени превращения $F=0,5$ составляет 60—90 мин. Последующие опыты проводились при $Re>4800$ (скорость вращения мешалки $n=6,5$ об/с). Данные, полученные при сорбции серебра на анионите АМ-2Б из раствора с исходной концентрацией серебра от 1 до 25 ммоль/л, хорошо укладываются на одну кривую в координатах $F-t$. Это указывает на внутридиффузионный характер кинетического механизма, что позволило рассчитать эффективный коэффициент внутренней диффузии $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ с помощью уравнения для шарообразных частиц [5]

$$\bar{D}_i = \frac{B_i \cdot r^2}{\pi^2 \cdot t} \quad (1)$$

где $\bar{D}_i$ — коэффициент диффузии, $см^2/с$; r — радиус зерна, $см$; t — продолжительность контакта сорбента с раствором, $с$; B_i — безразмерная величина, зависящая от доли сорбированного вещества в момент времени t .

Величины B_i рассчитывали по уточненным таблицам зависимости B_i от F , приведенной в работе [6].

Коэффициент диффузии при различной интенсивности перемешивания раствора с ионитом имеет близкие значения и лежит в пределах $3,0 \cdot 10^{-8} \div 6,9 \cdot 10^{-8}$ $см^2/с$.

Было изучено также влияние физико-химических свойств ионита и раствора на скорость сорбции. Зависимость скорости сорбции тиосульфатного комплекса серебра от крупности зерен ионита исследовалась на трех образцах анионита АМ-2Б, имеющих средний диаметр частиц в набухшем состоянии 0,8; 1,3 и 1,8 мм (рис. 1, а). В случае наиболее мелкой фракции ионита процесс значительно ускоряется. Коэффициенты внутренней диффузии сохраняют относительно близкие значения для всех трех групп частиц.

Для выяснения механизма процесса построены графики зависимости B_i от t . Как видно из рис. 2, $B_i = f(t)$ имеет линейный характер. Это позволяет предположить, что процесс в данном случае лимитируется диффузией ионов внутри анионита.

Изучена также кинетика сорбции тиосульфатного комплекса серебра в зависимости от формы смолы (рис. 1, б).

Как известно, при малой концентрации извлекаемого металла родство $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ к данной смоле может оказаться недостаточным, чтобы вытеснить все противоионы смол. При этих условиях обменная

емкость зависит от природы противоионов. Кроме того, при изменении противоиона смолы заметно изменяется степень диссоциации ее ионогенных групп. Как показали опыты [7], степень диссоциации ионогенных групп слабоосновных анионитов увеличивается при переходе от OH^- -формы к CO_3^{2-} и особенно к Cl^- и SO_4^{2-} -формам. Поэтому емкость смолы по серебру в Cl^- -форме равна 102 мг/г, а в OH^- -форме — 42,5 мг/г.

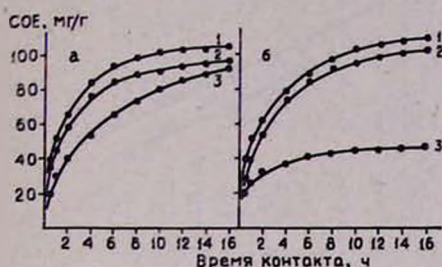


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ на анионите АМ-2Б в зависимости от размеров (d) частиц анионита (а) и формы нахождения смолы (б). а. 1 — $d=0,8$ мм; 2 — $d=1,3$ мм; 3 — $d=1,8$ мм; б. 1 — Cl^- -форма; 2 — SO_4^{2-} -форма; 3 — OH^- -форма.

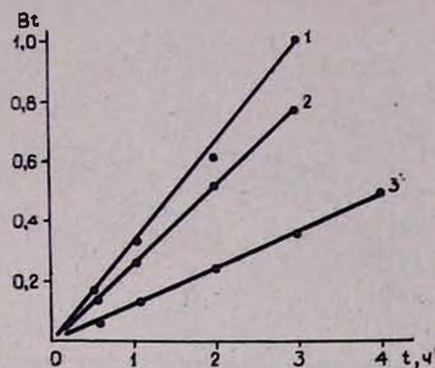
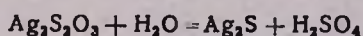
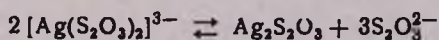


Рис. 2. Зависимость Bt от t при сорбции $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ на анионите АМ-2Б с различными размерами (d) зерен смолы (мм): 1 — 0,8, 2 — 1,3; 3 — 1,8.

Исследования показали, что скорость сорбции тиосульфатного комплекса серебра зависит также от pH раствора (рис. 3, а). Как видно из рисунка, при понижении pH от 10,8 до 3,0 уменьшается время установления сорбционного равновесия и увеличивается емкость смолы по серебру, что объясняется увеличением степени диссоциации ионогенных групп [8]. Следует отметить, что при изменении pH от 6,5 до 3, несмотря на то, что комплекс в растворе не разлагается, на смоле наблюдаются вторичные процессы вследствие образования сульфида серебра [9].



Таким образом, во избежание вторичных процессов необходимо сорбцию осуществлять при кислотности раствора $5 < \text{pH} < 10$. Поскольку кинетика анионного обмена имеет диффузионный характер, то всякое изменение условий эксперимента в сторону увеличения или уменьшения коэффициента диффузии должно привести соответственно к изменению скорости сорбции. В связи с этим изучалось влияние температуры на

анионообмен между тиосульфатными комплексами серебра и анионита АМ-2Б в Cl^- -форме с крупностью зерен 0,8 мм при температурах раствора 25; 37,5 и 50°. Экспериментальные данные по влиянию температуры на кинетику обмена тиосульфатного комплекса серебра на анионите АМ-2Б приведены на рис. 3 (б). С ростом температуры коэффициент диффузии увеличивается, что способствует увеличению скорости обмена. За 14 ч контакта емкость анионита составляет 11 (25°), 11,4 (37,5°), 12 вес. % (50°).

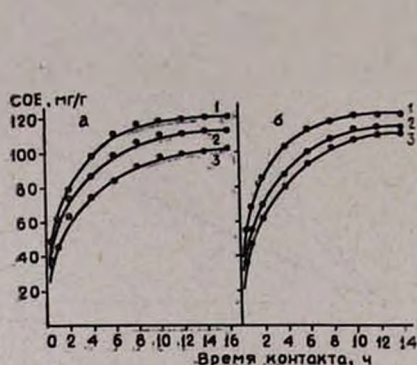


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ в зависимости от pH раствора (а): 1—3; 2—6,5; 3—10,8 и температуры (б): 1—50; 2—37,5; 3—25°.

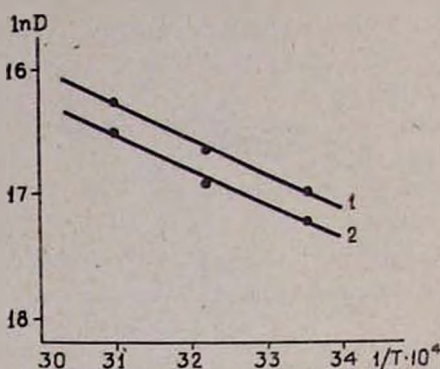


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициентов диффузии ($\ln \bar{D}$) от температуры. 1— $t=30$ мин, 2— $t=90$ мин.

Необходимо отметить, что если при температуре раствора 37,5° на смоле не наблюдалось побочных явлений, то при 50° имело место почернение зерен ионита. Изменение коэффициентов диффузии носит несколько иной характер. В первые 60 мин, когда происходит интенсивная сорбция $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ в поверхностных слоях смолы, $\bar{D}$ возрастает. С проникновением ионов в глубь зерен $\bar{D}$ снижается и спустя 120 мин от начала процесса становится величиной постоянной.

На основании полученных экспериментальных данных была рассчитана энергия активации изучаемого процесса. Расчет проводился по формуле (2), применяемой для пористых тел [10, 11]:

$$\bar{D} = K e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

Логарифмируя это выражение, получаем

$$\ln \bar{D} = \ln K - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

Так как $\ln K$ — величина постоянная, то

$$\ln \bar{D} = -\frac{E}{RT} \quad (4)$$

В таблице приведены данные за время контакта 30 и 90 мин, на основании которых построена зависимость $\ln \bar{D} - \frac{1}{T}$ (рис. 4). По тангенсу угла наклона рассчитана энергия активации, равная ~ 23430 Дж/моль. Сравнительно небольшая энергия активации подтверждает диффузионный характер кинетики изучаемого процесса.

Таблица

Влияние температуры на коэффициенты диффузии $\bar{D}$

$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$F = \frac{Q_t}{Q_\infty}$	B_t	$\bar{D} \cdot 10^{-8}, \text{см}^2/\text{с}$	$\ln \bar{D}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$
25	30	0,3318	0,116	4,18	16,993	33,55
	90	0,49	0,287	3,26	17,24	
37,5	30	0,3893	0,163	5,877	16,65	32,2
	90	0,553	0,39	4,44	16,93	
50	30	0,458	0,24	8,65	16,26	30,96
	90	0,65	0,594	6,76	16,51	

AM-25 ԱՆԻՈՆԻՏԻ ՀԵՏ ԱՐԾԱԹՆ ԹԻՍՍՈՒԼՖԱՏԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՍՈՐԲՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ա. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ր. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և
Զ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է AM-25 անիոնիտի հետ արծաթի թիոսուլֆատային կոմպլեքսի սորբցիայի կինետիկան կախված լուծույթի թթվայնությունից և ջերմաստիճանից, խեղդի, ձկնից և մեծությունից, ինչպես նաև լուծույթի խառման արագությունից: Պարզված է, որ իոնափոխանակային ռեակցիայի արագությունը պայմանավորված է խեղդով ընթացող իոնների դիֆուզիայով: Հաշված են դիֆուզիայի հաստատունները, որոշված է ակտիվացման էներգիայի արժեքը:

THE SORPTION KINETICS OF THE SILVER THIOSULPHATE COMPLEX ON THE AM-25 ANIONITE

A. E. AGAJANIAN, K. A. TER-ARAKELIAN, R. V. AROUTYUNIAN
and G. G. BABAYAN

The sorption kinetics of the silver thiosulphate complex on the AM-25 anionite depending on the solution acidity and temperature, the form and dimensions of the resin, and the stirring rate has been studied.

It has been found that the exchange reaction rate is conditioned by the diffusion of ions inside the resin.

The diffusion coefficients have been evaluated and the activation energy values determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Y. Marcus*, Acta chem. Scand., 11, 619 (1957).
2. *Л. С. Севастьянова*, Техника кино и телевидения, № 6, 59 (1962).
3. *А. Б. Даванков, В. М. Лауферер, Л. Б. Зубакова*, Теория и практика сорбционных процессов, Труды НИИ хроматографии ВГУ, Воронеж, вып. 2, 1968, стр. 121.
4. *А. Б. Даванков, В. М. Лауфер, Л. Б. Зубакова*, Ионообменные материалы и их применение, Изд. КазНИИНТИ, Алма-Ата, 1968, стр. 135.
5. Хроматографический метод разделения ионов, ИЛ, М., 1949, стр. 333.
6. *D. Relchenberg*, J. Amer. Chem. Soc., 75, 589 (1953).
7. Иониты в цветной металлургии, Изд. «Металлургия», М., 1975, стр. 86.
8. *Р. Гриссбах*, Теория и практика ионного обмена, ИЛ, М., 1963, стр. 343.
9. *Ю. Ю. Лурье, Е. С. Перемылова*, ЖПХ, 27, 1207 (1954).
10. *А. Н. Загородная, К. Б. Лебедев*, в сб. «Синтез и применение ионообменных материалов и сорбентов в цветной металлургии», Алма-Ата, 1970, стр. 101.
11. *С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйрика*, Теория абсолютных скоростей реакции, М., 1948, стр. 500.