

Влияние стадии диффузии на кинетику сорбции Pd(II) полисилоксанами
Холмогорова А.С., Голуб А.Я., Неудачина Л.К.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина
 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19; khalmoghorovaa@mail.ru

Для извлечения ионов Pd(II) из разбавленных растворов предложены полисилоксаны с привитыми тиомочевинными (ПСХМТ) и аминогруппами (АППС) [1]. Выбор оптимальных условий сорбции зависит, в том числе, от природы сорбционных взаимодействий. В определении механизма реакций на поверхности раздела фаз существенную роль играет выявление лимитирующей, а также дающих относительно большой вклад в кинетику стадий сорбции. Диффузионные явления оказывают значительное влияние на процессы, протекающие в гетерогенных системах, и всегда учитываются при описании механизма поверхностных реакций. Скорость диффузии зависит от ряда факторов, поэтому целесообразным видится изучение кинетики сорбции палладия в зависимости от температуры раствора, концентрации сорбата и размера зерна сорбента.

Экспериментальные кинетические кривые были обработаны в рамках известных моделей [2], что позволило рассчитать (см. таблицу) коэффициенты D_1 , характеризующий сумму диффузионных потоков через пленку сорбента и в зерне сорбента при малых временах сорбции, и D_2 , описывающий диффузию внутри зерна поглотителя.

Таблица – Коэффициенты диффузии ионов Pd(II)

Влияющий фактор		Модель внешней диффузии, D_1 , $\text{см}^2/\text{с}$		Модель внутренней диффузии, D_2 , $\text{см}^2/\text{с}$	
		АППС	ПСХМТ	АППС	ПСХМТ
$C_{\text{Pd}}^0 \cdot 10^5$, МОЛЬ/ДМ ³	1.8	$5.51 \cdot 10^{-9}$	$9.88 \cdot 10^{-9}$	$1.84 \cdot 10^{-8}$	$2.44 \cdot 10^{-8}$
	3.7	$6.44 \cdot 10^{-9}$	$2.94 \cdot 10^{-9}$	$1.84 \cdot 10^{-8}$	$1.71 \cdot 10^{-8}$
	7.9	$9.17 \cdot 10^{-9}$	$1.86 \cdot 10^{-8}$	$2.64 \cdot 10^{-8}$	$1.73 \cdot 10^{-8}$
$d_{\text{зерна}}$, ММ	0.100 – 0.125	$6.12 \cdot 10^{-9}$	$2.52 \cdot 10^{-9}$	$1.89 \cdot 10^{-8}$	$2.63 \cdot 10^{-9}$
	0.071 – 0.100	$4.21 \cdot 10^{-9}$	$5.29 \cdot 10^{-9}$	$1.89 \cdot 10^{-9}$	$3.56 \cdot 10^{-9}$
	<0.071	$6.44 \cdot 10^{-9}$	$3.22 \cdot 10^{-9}$	$2.38 \cdot 10^{-9}$	$2.61 \cdot 10^{-9}$
Т, К	293	$6.44 \cdot 10^{-9}$	$2.52 \cdot 10^{-9}$	$2.38 \cdot 10^{-9}$	$2.63 \cdot 10^{-9}$
	323	$3.31 \cdot 10^{-8}$	$2.45 \cdot 10^{-8}$	$1.99 \cdot 10^{-8}$	$3.64 \cdot 10^{-9}$
	358	$2.70 \cdot 10^{-8}$	$2.92 \cdot 10^{-8}$	$1.07 \cdot 10^{-8}$	$7.61 \cdot 10^{-8}$

С увеличением исходной концентрации металла отмечается рост коэффициента внешней диффузии при сорбции на АППС и немонотонное изменение значения D_1 в случае ПСХМТ, коэффициент D_2 для обоих сорбентов изменяется в узком интервале. Вычисленные коэффициенты внутризерновой диффузии для обоих сорбентов не зависят линейно от диаметра частиц и изменяются незначительно. Повышение температуры сорбционной среды приводит к росту коэффициентов пленочной и внутризерновой диффузии при сорбции на ПСХМТ. При взаимодействии с АППС увеличение температуры на первом этапе способствует увеличению D_1 и D_2 , но при дальнейшем нагревании заметного изменения коэффициентов не наблюдается.

Таким образом, диффузию нельзя считать лимитирующей стадией процессов сорбции палладия на исследуемых полисилоксанах, хотя она играет роль на начальных этапах взаимодействия. Этот вывод также подтверждается и относительно низкими значениями соответствующих коэффициентов корреляции.

1. Холмогорова А. С., Голуб А. Я., Неудачина Л. К. Сорбционное извлечение палладия (II) модифицированными полисилоксанами // Менделеев 2013 – Тез. докл. VII науч. конф., СПбГУ – Санкт-Петербург, 2013. – С. 84-86.
2. Неудачина Л. К., Голуб А. Я., Ятлук Ю. Г. Кинетика сорбционного извлечения платины (IV) полисилоксанами // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27, № 14. С. 55 – 68.