

УДК 544.4: 544.7: 544.344.013-16-14.

А. Н. Чеботарев, Е. М. Рахлицкая, Е. А. Лаврека

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса 65082, Украина, e-mail: alexch@ukr.net

**КИНЕТИКА МАССОПЕРЕНОСА В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ
«ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЭРОСИЛ – ДИПОЛЯРНЫЙ
РАСТВОРИТЕЛЬ – ВОДНЫЙ РАСТВОР ЛЕГКОГИДРОЛИЗУЕМЫХ
КАТИОНОВ»**

Проведен сравнительный анализ кинетики массопереноса из водной фазы гидроксоформ легкогидролизующих катионов (ЛГК – Bi^{3+} , Sb^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} и Cr^{3+}) на поверхность диметилхлорсиланаэросила (ДМХСА), импрегнированного ацетоном, и его немодифицированного аналога – аэросила А-300. Показано, что кинетика массопереноса ЛГК в гетерогенной системе «ДМХСА – диполярный растворитель – водный раствор ЛГК» лимитируется процессами образования сорбционноактивных нейтральных гидроксоформ в результате гидролиза ЛГК в глубине водного раствора. Сам экстракционно-сорбционный процесс перехода гидроксоформ в тонкий слой импрегнированного диполярного растворителя-гидрофилизатора и дальнейшее их закрепление на остаточных силанольных группах протекает достаточно быстро. Для А-300 кинетика массопереноса по сравнению с ДМХСА несколько ускоряется, вследствие реализации на гидратированной кремнеземной матрице А-300 дополнительного приповерхностного гидролиза ЛГК.

Ключевые слова: кинетика, массоперенос, легкогидролизующие катионы, диметилхлорсиланаэросил.

Теоретический анализ закономерностей кинетики сорбции, помимо информации, используемой для разделения, концентрирования и очистки веществ различной природы, дает возможность уточнить представления о природе и механизме процессов массопереноса. Так, изучая сорбцию комплексов платиновых металлов оксигидратными сорбентами, автор [1] предложил кинетическую модель механизма гетерогенного гидролиза, с участием слоя приповерхностной воды, активность которой существенно отличается от активности воды в глубине раствора сорбата. Этот механизм включает три стадии: обратимую адсорбцию доминирующей в растворе ионно-молекулярной формы комплекса (сорбата), реакцию аквафикации комплекса на поверхности сорбента (гетерогенный гидролиз) и быструю стадию закрепления гидратированного комплекса на поверхности с компенсацией поверхностного заряда. Вследствие большой скорости аквафикации легкогидролизующих катионов (ЛГК), ранее авторами [2–4] предложены модели сорбции с участием нейтральной формы $\text{M}(\text{OH})_n$ в качестве сорбируемой. В работе [5] нами показано, что для гидратированных оксидов кремния (IV), тантала (IV) и титана (IV) сорбционноактивной может быть любая форма ЛГК в зависимости от pH раствора и степени неоднородности состава поверхностных адсорбционных центров. Однако конечной, закрепленной на поверхности оксигидратного сорбента, является нейтральная гидроксоформа, которая согласно соответствующим константам образуется как в глубине водного раствора при заданном значении pH, так и

в приповерхностном слое воды за счет дополнительного гетерогенного гидролиза сорбата. Таким образом, однозначно можно утверждать, что сама гетерогенная система еще в большей степени продуцирует образование нейтральных гидроксоформ, которые и являются преимущественно сорбционно-активными, а сам процесс их сорбции заканчивается образованием поверхностного комплекса за счет ковалентного связывания с функциональными группами сорбента.

В последнее время широкое применение [6] находят модифицированные углеводородными радикалами кремнеземные сорбенты, поверхность которых на 99 % гидрофобизирована, а остаточные матричные центры адсорбции практически не гидратированы. Использование гидрофобных органокремнеземных сорбентов для сорбции электролитов из водных сред требует предварительной гидрофилизации поверхности органическими молекулами диполярного характера [6, 7], которые закрепляясь по алкильным группам углеводородных фрагментов, образуют тонкий слой так называемой псевдожидкой фазы (ПЖФ). Активно участвуя в массопереносе, ПЖФ избирательно экстрагирует образованные в глубине водного раствора при определенных значениях pH нейтральные гидроксоформы ЛГК с последующим переходом их к остаточным силанольным группам кремнеземной матрицы [7]. Слой растворителя-гидрофилизатора можно рассматривать как псевдожидкую наноразмерную мембрану, где процессы экстракции молекул и переход их из тонкого слоя растворителя к адсорбционным центрам матрицы протекают одновременно. Известно [8], что жидкая мембрана-переносчик, как правило, определяет селективность и скорость процесса массопереноса. При исследовании кинетики установления адсорбционного равновесия в гетерогенной системе «диметилхлорсиланэросил (ДМХСА) – диполярный растворитель (ДР) – водный раствор ЛГК», нами [7] высказано предположение, что существенное влияние на механизм массопереноса ЛГК оказывают процессы в сольватно-гидратном слое, сформированном вследствие импрегнирования поверхности ДМХСА веществами диполярного характера. При этом, кинетика массопереноса в данной гетерогенной системе может лимитироваться образованием нейтральной гидроксоформы в растворе, процессами экстракции в импрегнированный слой ДР, а также сорбцией на границе раздела закрепленный слой диполярного растворителя – кремнеземная матрица ДМХСА.

Цель данной работы состояла в изучении и сравнительном анализе кинетики массопереноса гидроксоформ ЛГК в гетерогенных системах «ДМХСА – ДР – ЛГК» и «аэросил А-300 – ЛГК». Гидратированный оксид кремния (аэросил А-300) является исходной кремнеземной матрицей гидрофобного ДМХСА.

Материалы и методики исследования

Кинетику сорбции на ДМХСА и аэросиле А-300 изучали на примере водных растворов солей ЛГК – Bi^{3+} , Sb^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} с концентрацией до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, где катионы существуют только в форме моноядерных частиц [9]. Эксперименты по сорбции исследуемых элементов проводили в статических условиях в установке механического встряхивания с термостатом открытого типа Епан-357 при температуре 293 ± 1 К в течение 60 минут. Необходимые значения pH среды устанавливали добавлением растворов H_2SO_4 , NaOH , NH_4OH (0,1–3,0 моль/дм³) и контролировали с помощью электродной системы, состоящей из стеклянного электрода марки ЭСЛ, хлоридсеребряного электрода марки ЭВЛ-1МЗ-50 и

милливольтметра рН-121. Все исследуемые сорбционные системы содержали 0,1г аэросила А-300 или ДМХСА, предварительно импрегнированного (смоченного) 1,5 см³ ацетона (объем достаточен для полной гидрофилизации поверхности) и высушенного воздушным путем, и 25см³ водного раствора ЛГК с заданной концентрацией соответствующего иона. После установления сорбционного равновесия в системе, концентрат отделяли от раствора, и в последнем определяли остаточную концентрацию металлов спектрофотометрически: Al³⁺ – с хромазуолом, Ga³⁺, Bi³⁺ – с ксиленоловым оранжевым, In³⁺, Cr³⁺ – с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР), Sb³⁺ – с йодидом калия, Fe³⁺ – с сульфосалициловой кислотой, Ti⁴⁺ – с хромотроповой кислотой [10]. Степень сорбции (S, %) сорбата рассчитывали по формуле: $S = (c_{исх} - c_p) \cdot 100 / c_{исх}$, где $c_{исх}$ и c_p – исходная и равновесная концентрации ионов в растворе.

Для выяснения вклада в общую кинетику массопереноса в рассматриваемых гетерогенных системах кинетики гидролиза ЛГК в исходных водных растворах, нами на примере элементов-аналогов подгруппы алюминия (Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺) исследованы изменения заданных значений рН_{исх} их водных растворов через каждые 10 минут в течение 60 минут. Кинетику установления равновесных значений рН_р изучали для серии растворов при фиксированной концентрации указанных элементов 5·10⁻⁵ моль/л и рН_{исх} 5,00; 6,00, при которых наблюдаются максимальные содержания нейтральных гидроксоформ М (ОН)₃ [9].

Результаты и их обсуждение

Известно, что дисперсные аморфные кремнеземы (аэросилы) характеризуются отсутствием пор, а поэтому лимитирующей стадией массопереноса в системе «аэросил – ЛГК» выступает внешняя диффузия. Как показал анализ кинетических кривых сорбции ЛГК на А-300 и ДМХСА (рис. 1, а, б), уже в первые минуты после приведения в контакт сорбентов с раствором ЛГК сорбируется большая их часть, а для достижения равновесного состояния системы требуется определенное время.

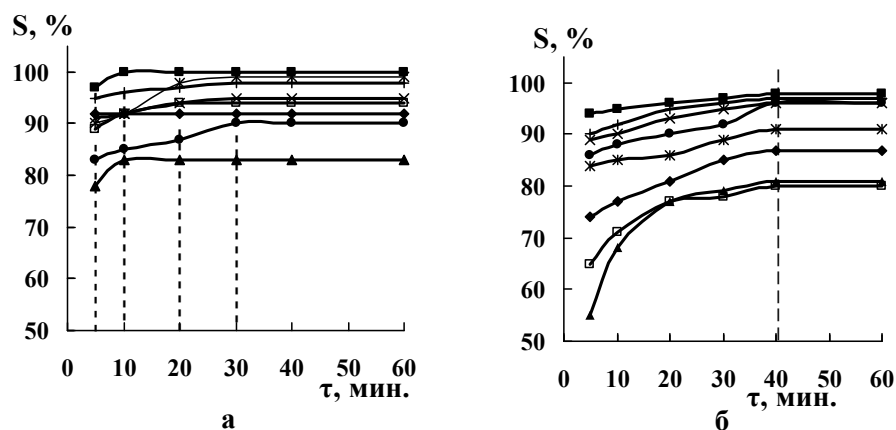


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции исследуемых элементов на аэросилах
 а – А-300; б – ДМХСА : –■– Ti⁴⁺, –+– Fe³⁺, –×– Ga³⁺, –●– Al³⁺, –ж– In³⁺, –◆– Sb³⁺, –□– Cr³⁺,
 –▲– Bi³⁺.

В целом процесс переноса сорбата из глубины водной фазы на кремнеземную поверхность аэросилов носит двухстадийный характер – достаточно быстрая начальная стадия (5 минут), за которой следует более медленный процесс до установления равновесия в системе. Как видно из рис. 1а, в случае аэросила А-300 время установление сорбционного равновесия в гетерогенной системе зависит от склонности к гидролизу ЛГК и изменяется в пределах 10 – 20 – 30 минут. Для ДМХСА равновесие в системе достигается для всех ионов за 40 минут (рис. 1б), однако более ярко проявляются различия в кинетике, связанные с аквагацией ЛГК в глубине водного раствора в пределах 5÷40 минут.

Действительно, поверхность аэросила А-300 в значительной степени гидратирована и поэтому сорбционноактивные формы ЛГК, прежде чем проникнуть к сорбционным центрам кремнеземной матрицы, вынуждены диффундировать сквозь плотный слой приповерхностный гидратной оболочки. При этом, несомненно, на границе раздела фаз поверхность аэросила – водный раствор ЛГК молекулы воды активно участвуют в гидролитических процессах с ЛГК. Известно [1], что скорость гидролиза в приповерхностном слое на несколько порядков превышает скорость гидролиза сорбата в растворе. Так, в случае гидратированного аэросила А-300, скорость установления равновесия в целом меньше (до 30 минут) по сравнению с модифицированным сорбентом ДМХСА и связана с гетерогенным гидролизом ЛГК. Определяющее влияние процессов аквагации и гидролиза в приповерхностном слое на кинетику сорбции исследуемых элементов аэросилом А-300 подтверждается близкой к линейной зависимостью между временем установления равновесия в гетерогенной системе и склонностью элементов к гидролизу, характеризуемой соответствующей константой равновесия $pK_{гидр} M^{n+}$ (рис. 2).

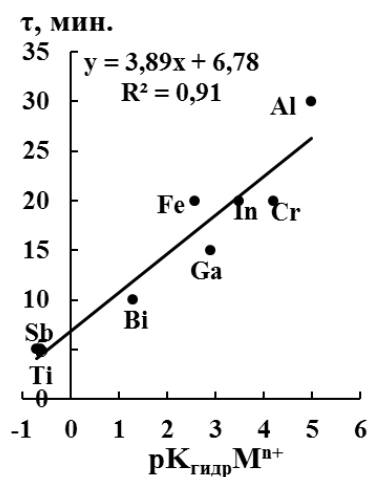


Рис. 2. Связь времени установления равновесия (τ , мин.) в гетерогенных системах «аэросил А-300 – растворы ЛГК» с величиной $pK_{гидр} M^{n+}$.

В случае системы «ДМХСА – ДР – водный раствор ЛГК» зафиксированное на рис. 1, б время достижения равновесия массопереноса 40 минут, свидетельствует об отсутствии дополнительного гетерогенного гидролиза ЛГК по сравнению с А-300 и однозначно подтверждает участие в массопереносе нейтральных молекул

$M(OH)_3$ импрегнированного органического слоя, т. е. ПЖФ. Как показал анализ кинетических кривых сорбции на ДМХСА, уже в первые пять минут после приведения в контакт ДМХСА с растворами сорбируется большая часть сорбатов (55-95 %). При этом разница в степенях извлечения исследуемых элементов за 40 минут и 5 минут $\Delta S (\%) = S_{(40\text{мин})} - S_{(5\text{мин})}$ не превышает 25 % и находится в обратной зависимости с лабильностью их аквакомплексов при образовании гидроксокомплексов (v – скорость обмена молекул воды в аквакомплексах за время τ , мин) [11], выраженной в логарифмическом виде (рис. 3). Таким образом, чем быстрее происходит образование нейтральной гидроксоформы исследуемого элемента в водном растворе, тем менее заметно изменение степени извлечения (ΔS) при достижении равновесия массопереноса в системе «ДМХСА – ДР – водный раствор ЛГК».

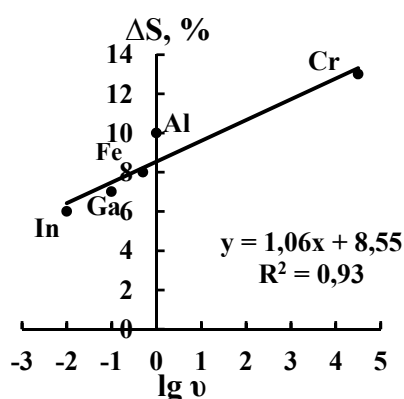


Рис. 3. Связь величины ΔS (%) со скоростью обмена (v) молекул воды в аквакомплексах ЛГК.

Дополнительным аргументом того, что в кинетику сорбции ЛГК поверхностью ДМХСА основной вклад вносит процесс гидролиза сорбата в объеме раствора, являются результаты исследования изменения значений $pH_{исх}$ водных растворов элементов подгруппы алюминия фиксированной концентрации во времени (рис. 4). Как видно, независимо от заданного значения $pH_{исх}$ 5,00; 6,00 и природы катионов, равновесие в водном растворе наступает через 40 минут. Причем, наибольшие изменения pH наблюдаются для Ga при $pH_{исх} = 5,00$ (ΔpH 0,23; кривая 3), для Al и In при $pH_{исх} = 6,00$ (ΔpH 0,45 и 0,65 соответственно; кривые 4 и 6), где преобладающим является процесс $M(OH)_2^+ + H_2O \leftrightarrow M(OH)_3 + H^+$, то есть процесс образования нейтральной гидроксоформы, и достигается ее максимальное содержание в равновесном растворе (75; 90; 45 % согласно [9]).

Совпадение времени установления равновесия в водном растворе при гидролизе катионов (рис.4) с временем установления сорбционного равновесия в гетерогенной системе (рис. 1б) свидетельствует о лимитирующем вкладе процесса образования нейтральных гидроксоформ элементов в объеме растворов в кинетику их массопереноса на поверхность ДМХСА, а сама хемосорбция молекул сорбата по силанольным группам кремнеземной поверхности протекает достаточно быстро.

В связи с изложенным выше, для сокращения времени процесса массопереноса в системе «ДМХСА – ДР – водный раствор ЛГК» можно рекомендовать предварительную гидролитическую пробоподготовку водного раствора ЛГК (сорбата), т. е. выдержать серию водных растворов ЛГК при фиксированной температуре, заданной концентрации и рН в течение времени необходимого для достижения равновесия процесса гидролиза.

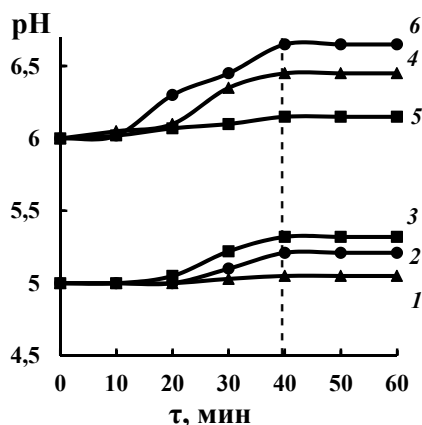


Рис. 4. Изменение заданных значений $\text{pH}_{\text{исх}}$ 5,00 и 6,00 водных растворов нитратов металлов :
 —▲— Al^{3+} (1, 4), —■— Ga^{3+} (3, 5), —●— In^{3+} (2, 6) от времени.

Таким образом, кинетика массопереноса ЛГК на поверхность аэросила А-300 и ДМХСА лимитируется процессами образования сорбционноактивной нейтральной гидроксоформы катиона в результате гидролиза сорбата. При этом, в случае ДМХСА сорбционноактивные нейтральные гидроксоформы ЛГК, как правило, накапливаются в глубине водного раствора согласно соответствующим константам, а сам экстракционно-сорбционный процесс перехода их в тонкий слой импрегнированного диполярного растворителя-гидрофилизатора и дальнейшее закрепление на остаточных силанольных группах протекает достаточно быстро. Для А-300 кинетика массопереноса по сравнению с ДМХСА несколько ускоряется, вследствие реализации на гидратированной кремнеземной матрице А-300 дополнительного приповерхностного гидролиза ЛГК.

Литература

1. Печенюк С. И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на оксигидратах: Дис... докт. хим. наук. – Апатиты, 1989. – 415 с.
2. Новиков А. И., Хамидов Б. О., Ахмедов Х. Соосаждение кобальта с гидроокисью циркония // Ж. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, вып. 12. – С. 2442–2445.
3. Новиков А. И., Егорова Л. А., Пак Г. Зависимость между гидролизом элементов группы III-A и их сорбцией оксидом железа (III) // Ж. аналит. химии. – 1977. – Т. 32, вып. 11. – С. 2162–2167.
4. Артюхин П. И. О равновесии сорбции микроэлементов гидроксидами // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1982. – Вып. 1. – С. 53-59.

5. Чеботарев А. Н., Рахлицкая Е. М., Ковалева А. Г. Сорбция легкогидролизующихся элементов гидратированными оксидами кремния (IV), олова (IV) и титана (IV). // Вісник ОНУ. – 2006. – Т. 11, вип.5. – С. 97–110.
6. Das O., Roy U. S. Extraction chromatographic studies of aluminium (III) with versotic acid and its analytical applications.// J. Indian Chem. Soc. – 1998. – Т.75. – Р. 467–469.
7. Чеботарев А. Н., Рахлицкая Е. М. Адсорбционные свойства диметилхлорсиланаэросила, модифицированного диполярным растворителем. //Укр. хим. журнал. – 2010. – Т. 76, № 9. – С. 36–42.
8. Юртов Е. В., Королева М. Ю. Экстагирующие эмульсии для извлечения веществ из водных сред. //Успехи химии. – 1991. – Т. 60, вып. 11. – С. 2422 – 2445.
9. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
10. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 234 с.
11. Скопенко В. В., Савранський Л. І. Координаційна хімія: Підручник. – К.: Либідь, 1997. – 336 с.

О. М. Чеботарев, О. М. Рахлицкая, О. А. Лаврека

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
химический факультет, кафедра аналитической химии,
вул. Дворянская, 2, Одеса, 65026, Україна, e-mail: alexch@ukr. net

**КИНЕТИКА МАСОПЕРЕНОСУ В ГЕТЕРОГЕННІЙ СИСТЕМІ
«ДИМЕТИЛХЛОРСИЛАНАЕРОСИЛ – ДИПОЛЯРНИЙ
РОЗЧИННИК – ВОДНИЙ РОЗЧИН ЛЕГКОГІДРОЛІЗОВАНИХ
КАТІОНІВ»**

Резюме

Виконано порівняльний аналіз кінетики масопереносу з водної фази гідроксоформ легкогідролізованих катіонів (ЛГК – Bi^{3+} , Sb^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} і Cr^{3+}) на поверхню диметилхлорсиланаэросилу (ДМХСА), імпрегнованого ацетоном, і його немодифікованого аналогу – аэросилу А-300. Показано, що кінетика масопереносу ЛГК в гетерогенній системі «ДМХСА – диполярний розчинник – водний розчин ЛГК» лімітується процесами утворення сорбційноактивних нейтральних гідроксоформ в результаті гідролізу ЛГК в глибині водного розчину. Сам екстракційно-сорбційний процес переходу гідроксоформ в тонкий шар імпрегнованого диполярного розчинника-гідрофілізатора і подальше закріплення їх на залишкових гідрофільних силанольних групах протікає досить швидко. Для А-300 кінетика масопереносу в порівнянні з ДМХСА дещо прискорюється, внаслідок реалізації на гідратованій кремнеземній матриці А-300 додаткового приповерхневого гідролізу ЛГК.

Ключові слова: кінетика, масоперенос, легкогідролізовані катіони, диметилхлорсиланаэросил.

A. N. Chebotaryov, E. M. Rakhlytskaya, E. A. Lavreka

I. I. Mechnikov Odessa National University,

Department of Analytical Chemistry,

Dvoryanskaya St., 2, 65026, Odessa, Ukraine, e-mail: alexch@ukr.net

**KINETICS OF MASS TRANSFER IN HETEROGENEOUS SYSTEM
«DIMETHYLCHLORSILANAEROSIL – DIPOLAR SOLVENT – AQUEOUS
SOLUTION OF EASILY HYDROLYZED CATIONS»**

Summary

A comparative analysis of the mass transfer kinetics of easily hydrolyzed cations hydroxoforms the aqueous phase (LGK – Bi^{3+} , Sb^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} and Cr^{3+}) was made on the dimethylchlorosilane-aerosile surface (DMCSA), impregnated by acetone, and its unmodified counterpart – aerosile A-300. It was shown, that the mass transfer kinetics of LGK in heterogeneous system «DMHSA – dipolar solvent – aqueous solution of LGK» is determined by formation of neutral sorption-active hydroxoforms by hydrolysis in aqueous solution according to the depth of the corresponding constants, and the extraction-sorption process for their transition to a thin layer impregnated dipolar solvent-hydrophilized and further consolidation on residual silanol groups occurs quite rapidly. The mass transfer kinetics accelerates for the A-300 as compared with DMHSA due to the implementation on the hydrated silica matrix A-300 of additional surface hydrolysis of LGK.

Keywords: kinetic, mass transfer, easily hydrolyzed cations, dimethylchlorosilane-aerosile.

Стаття надійшла до редакції 04.03.2012 р.