

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 акватации комплекса на поверхности сорбента (гетерогенный гидролиз) и быструю стадию закрепления гидратированного комплекса на поверхности с компенсацией поверхностного заряда. Вследствие большой скорости акватации 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), станума (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 Еран-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.

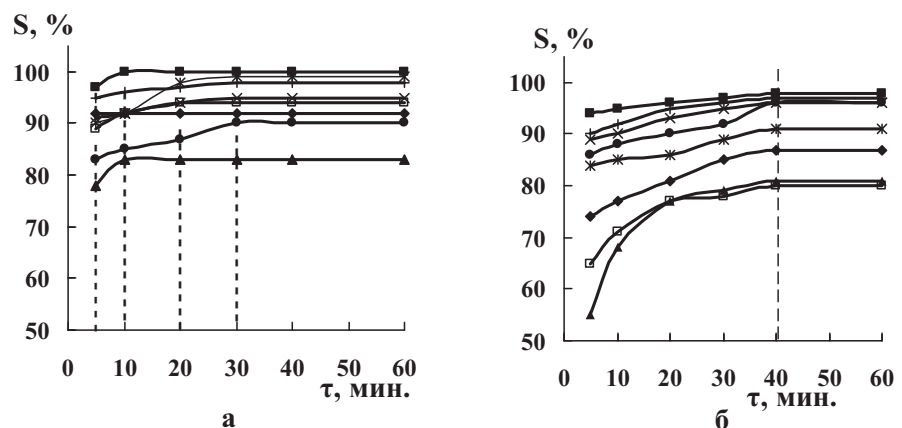


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции исследуемых элементов на аэросилах
 а – А-300; б – ДМХСА : –■– Ti⁴⁺, –+– Fe³⁺, –×– Ga³⁺, –●– Al³⁺, –ж– In³⁺, –◆– Sb³⁺, –□– Cr³⁺,
 –▲– Bi³⁺.

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 установления 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 аквазацией 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 аквазации 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).

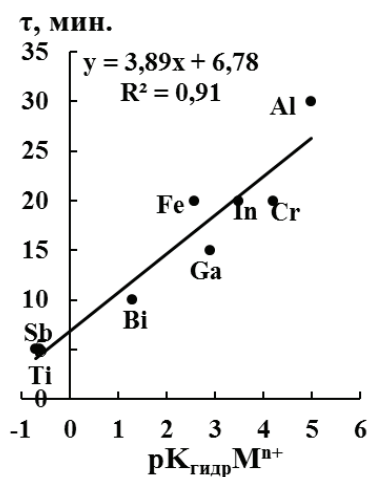


Рис. 2. Связь времени установления равновесия (τ , мин.) в гетерогенных системах «аэросил А-300 – растворы ЛГК» с величиной $pK_{гидр} M^{n+}$.

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».

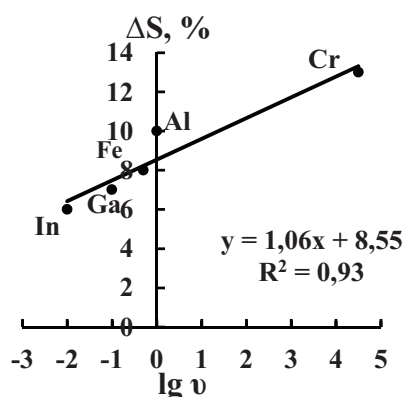


Рис. 3. Связь величины ΔS (%) со скоростью обмена (v) молекул воды в аквакомплексах ЛГК.

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 pH в течение времени необходимого для достижения равновесия процесса гидролиза.

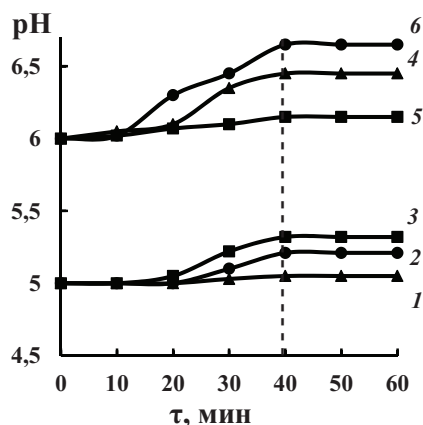


Рис. 4. Изменение заданных значений $pH_{исх}$ 5,00 и 6,00 водных растворов нитратов металлов :
 —▲— Al^{3+} (1, 4), —■— Ga^{3+} (3, 5), —●— In^{3+} (2, 6) от времени.

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 легкогидролирующих 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.

Стаття надійшла до редакції 04.03.2012 р.

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 – V^{3+} , Sb^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} і Cr^{3+}) на поверхню диметилхлорсиланаеросилу (ДМХСА), імпрегнованого ацетоном, і його немодифікованого аналогу – аеросилу 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, диметилхлорсиланаеросил.

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.