

АДСОРБЦИЯ ОКСОАНИОНОВ ВОЛЬФРАМА ТОНКОДИСПЕРГИРОВАННЫМИ ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ ПЕРВИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПАРАФИНЕ

Л. Д. Скрылев, В. В. Костик, Е. А. Стрельцова

При очистке сточных вод промышленных предприятий часто приходится сталкиваться с задачей выделения небольших количеств оксоанионов переходных металлов из больших объемов водных растворов [1]. Обычно эту задачу решают путем адсорбции оксоанионов на ионообменных смолах. Однако применяемые в практике синтетические ионообменные смолы довольно дороги [2], поэтому поиск новых материалов, пригодных для использования в качестве адсорбентов отдельных оксоанионов переходных металлов, весьма актуален.

В настоящей работе показана возможность и высокая эффективность использования в качестве адсорбентов оксоанионов вольфрама

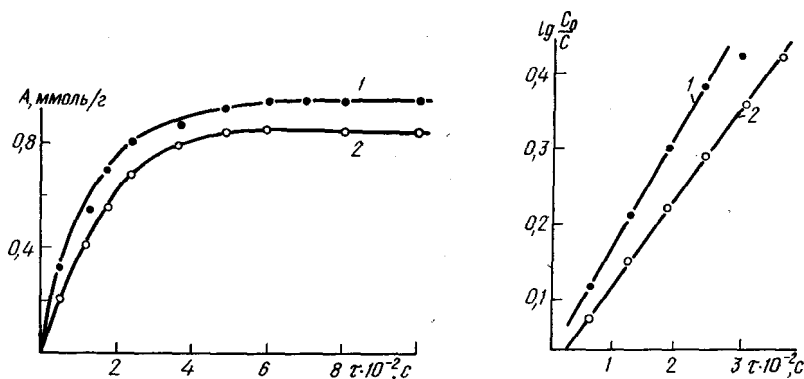


Рис. 1. Кинетика адсорбции оксоанионов вольфрама твердыми растворами додецил- (1) и октадециламина (2) в парафине.

Рис. 2. Зависимость между $\lg \frac{C_0}{C}$ и τ для адсорбции оксоанионов вольфрама твердыми растворами додецил- (1) и октадециламина (2) в парафине.

тонкодиспергированных твердых растворов первичных алифатических аминов в парафине. Опыты проводили с водными растворами вольфрамата натрия, содержащими $1,4 \cdot 10^{-5}$ — $1,4 \cdot 10^{-4}$ моля вольфрама на литр и имеющими значение pH 2,0—3,5. Твердые 0,22 моляльные растворы первичных алифатических аминов в парафине готовили растворением додецил-, гексадецил- или октадециламина в нагретом до температуры плавления парафине с его последующим охлаждением. Диспергирование полученных твердых растворов (1 г) в дистиллированной воде (100 см³) проводили с помощью ультразвукового диспергатора типа УЗДН-2Т при рабочей частоте стриктора 22 кГц. Дисперсионный анализ образующихся при диспергировании суспензий осуществляли с помощью микроскопа МБИ-11, снабженного сеткой Горяева и фотонасадкой. Дисперсионный анализ показал, что частицы суспензии имеют форму шара и близки по размерам. Средний радиус частиц $7,5 \times 10^{-5}$ см.

Методика проведения опытов заключалась в следующем. В стеклянную колбу емкостью 100 мл, содержащую 50 мл раствора вольфрамата натрия, добавляли 0,5 мл суспензии твердого раствора амина в парафине. Колбу закрывали плотно притертой стеклянной пробкой и встряхивали в течение 10 мин. Специально проведенные исследования показали, что этого времени встряхивания вполне достаточно для установления в системе адсорбционного равновесия (рис. 1). Затем содержимое колбы центрифугировали на лабораторной центрифуге ЦЛС-3

со скоростью 3000 об/мин. Центрифугат отделяли от осадка и определяли содержание вольфрама. Анализ осуществляли колориметрически по стандартной методике [3]. Величину адсорбции оксоанионов вольфрама вычисляли по изменению концентрации вольфрама в растворе до и после адсорбции. Значения рН растворов измеряли с помощью рН-метра типа рН-121 со стеклянным электродом и изменяли добавлением к ним HCl и NaOH.

Проведенные исследования показали (рис. 2), что тонкодиспергированные твердые растворы первичных алифатических аминов в парафине — достаточно эффективные адсорбенты оксоанионов вольфрама (их адсорбционная емкость по вольфраму достигает 0,82 ммоль/г).

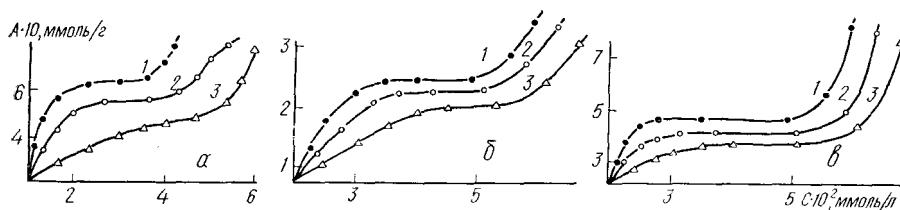


Рис. 3. Изотермы адсорбции оксоанионов вольфрама твердыми растворами додецил- (а), гексадецил- (б) и октадециламина (в) в парафине при температуре, °С: 1—40; 2—30; 3—20.

Кинетика адсорбции оксоанионов вольфрама твердыми растворами аминов в парафине описывается уравнением, аналогичным уравнению реакции первого порядка

$$\lg \frac{C_0}{C} = kt, \quad (1)$$

где C_0 — начальная концентрация оксоанионов вольфрама в растворе, отвечающая моменту времени $\tau=0$; C — концентрация оксоанионов вольфрама в растворе к моменту времени τ ; k — константа скорости процесса адсорбции.

Изменение интенсивности перемешивания раствора оксоанионов вольфрама с адсорбентом не оказывает заметного влияния на время установления адсорбционного равновесия.

Значения констант скорости адсорбции уменьшаются при переходе от твердых растворов додециламина ($1,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) к твердым растворам октадециламина ($1,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Это можно объяснить тем, что степень диссоциации полярных групп первичных алифатических аминов с увеличением длины их углеводородного радикала уменьшается, вследствие чего уменьшается и величина положительного заряда поверхности частиц твердых растворов первичных алифатических аминов в парафине [4], оказывающего существенное влияние на процесс адсорбции оксоанионов [5].

Изотермы адсорбции оксоанионов вольфрама тонкодиспергированными твердыми растворами первичных алифатических аминов в парафине имеют сложный S-образный вид (рис. 3), что обусловлено, очевидно наличием в исследуемом растворе различных форм оксоанионов вольфрама. Действительно, согласно данным работы [6], вольфрам может находиться в растворе в форме различных оксоанионов, причем нахождение в растворе тех или иных форм оксосоединений вольфрама зависит, с одной стороны, от концентрации в нем вольфрама, а с другой — от значения рН раствора. Так, при концентрации вольфрамата натрия до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л вольфрам находится в растворе в трех формах: H_2WO_4 , HWO_4^- и WO_4^{2-} , при этом при рН 2,0—3,5 преобладают гидровольфрамат-ионы (HWO_4^-), а при рН 4,0 — вольфрамат-ионы (WO_4^{2-}) [7]. В растворе вольфрамата натрия с концентрацией $1,5 \times 10^{-4}$ моль/л, по данным работы [8], около 30 % вольфрама полимеризуется, образуя гексавольфраматы. Поэтому можно полагать, что при

малых концентрациях вольфрамата натрия в растворе (менее 8×10^{-5} моль/л) на поверхности твердых растворов первичных алифатических аминов в парафине адсорбируются гидровольфрамат-ионы, а при больших (более $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) поливольфраматы (следствием чего и является появление второго, восходящего участка на изотермах адсорбции).

Изотермы адсорбции оксоанионов вольфрама твердыми растворами аминов в парафине на начальной стадии следуют уравнению Лэнгмюра [9]

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{\beta A} + \frac{1}{A_{\infty}} C, \quad (2)$$

где A — адсорбция, соответствующая равновесной остаточной концентрации C ; A_{∞} — максимальная (предельная) адсорбция; β — константа, связанная с константой адсорбционного распределения (K) уравнением

$$K = \gamma \beta \frac{W_p}{W_a}, \quad (3)$$

в котором γ — число молей растворителя (в данном случае воды) в 1 кг его массы; W_a и W_p — площади, занимаемые на поверхности адсорбента (твердого раствора первичного алифатического амина в парафине) ионами гидровольфрамата ($\sim 100 \text{ \AA}^2$ [6]) и воды ($9,63 \text{ \AA}^2$ [10]).

Уравнения (2) и (3) позволяют (приняв за стандартное состояние системы такое ее состояние, когда концентрация оксоанионов вольфрама в объеме раствора и в поверхностном слое приближается к нулю) рассчитать значения A_{∞} , β и K , а затем с помощью уравнений

$$\Delta F^0 = -RT \ln K; \quad (4)$$

$$\Delta H^0 = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}; \quad (5)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta F^0}{T} \quad (6)$$

рассчитать стандартные дифференциальные изменения свободной энергии (ΔF^0), энтальпии (ΔH^0) и энтропии (ΔS^0).

Результаты соответствующих расчетов приведены в таблице, из которой следует, что адсорбция оксоанионов вольфрама твердыми рас-

Влияние природы первичных алифатических аминов на значения A_{∞} , K , ΔF^0 , ΔH^0 и ΔS^0 при адсорбции ими оксоанионов вольфрама

Т. К	A_{∞} , ммоль/г	K , л/ммоль	ΔF^0	ΔH^0	ΔS^0 , Дж/моль·град
			кДж/моль		
$C_{12}H_{25}NH_2$					
293	0,70	236,9	-30,1		245
303	0,80	413,9	-32,6	41,6	245
313	0,82	646,6	-34,8		244
$C_{16}H_{33}NH_2$					
293	0,25	424,0	-31,6		335
303	0,25	1060,0	-35,0	66,5	335
313	0,25	2120,0	-37,9		333
$C_{18}H_{37}NH_2$					
293	0,59	224,7	-30,0		216
303	0,59	399,1	-32,5	35,3	217
313	0,61	543,3	-34,4		216

творами аминов в парафине носит преимущественно химический характер (с повышением температуры значение константы увеличивается).

Исследованные системы относятся к системам с повышенной избирательностью адсорбции (при 20 °С значение K колеблется от 10 до 100, а при 40 °С — от 100 до 1000).

Стандартное дифференциальное изменение свободной энергии системы, являющееся мерой адсорбируемости оксоанионов [11], довольно значительно (—31,7 ... —39,8 кДж/моль) и обусловлено в основном возрастанием энтальпии системы.

Значение рН растворов оксоанионов вольфрама заметно влияет на величину адсорбции (рис. 4), причем максимум адсорбции (0,32 ммоль вольфрама на 1 г сорбента) наблюдается при рН 3, т. е. когда вольфрам в растворе находится в виде гидровольфрамата натрия. Поскольку в исследуемом

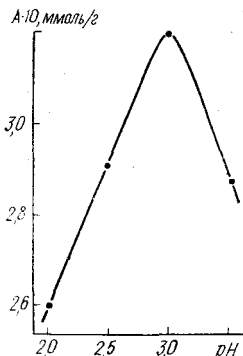
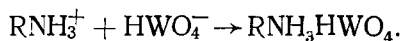


Рис. 4. Влияние концентрации ионов водорода (рН) на адсорбцию (A) оксоанионов вольфрама твердым раствором гексадециламина в парафине.

интервале значений рН растворов полярные группы первичных алифатических аминов полностью ионизированы [12], можно предположить, что взаимодействие гидровольфрамата натрия с твердыми растворами аминов в парафине проходит по схеме



Отметим, что адсорбенты на основе тонкодиспергированных твердых растворов аминов в парафине обладают рядом существенных достоинств. Они сравнительно дешевы, практически нерастворимы в воде, легко отделяются от нее флотацией, отстаиванием, центрифугированием, фильтрацией. Для регенерации адсорбентов достаточно обработать их небольшим количеством горячего (65 °С) раствора щелочи. При этом происходит десорбция адсорбированных ионов с поверхности адсорбента, а расплавившийся твердый раствор амина в парафине всплывает на поверхность регенерирующего раствора. После охлаждения системы твердый раствор амина в парафине может быть легко отделен от регенерирующего раствора и направлен на повторное использование.

1. Грушко Я. М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах.— Л.: Химия, 1979.— 161 с.
2. Чмутов К. В. Ионообменная технология.— М.: Наука, 1965.— 319 с.
3. Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. М. Аналитическая химия вольфрама.— М.: Наука, 1976.— 238 с.
4. Скрылев Л. Д., Костик В. В., Пурич А. Н. Флотационное выделение ванадат-ионов, собранных с помощью тонкоэмульгированных растворов первичных алифатических аминов в парафине // Изв. вузов. Цвет. металлургия.— 1983.— № 5.— С. 68—72.
5. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера.— М.: Мир, 1986.— 488 с.
6. Мохосов М. В., Шевцова Н. А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах.— Улан-Удэ: Бурят. кн. изд-во, 1977.— 168 с.
7. Яцимирский К. Б., Романов В. Ф. Кинетика и механизм реакции окисления *n*-фенилдиаммина иодатом калия в присутствии соединения вольфрама (VI) // Журн. неорганической химии.— 1965.— 10, вып. 7.— С. 1607—1612.
8. Яцимирский К. Б., Романов В. Ф. Исследование состояния вольфраматов в растворе кинетическим методом // Там же.— 1964.— 9, вып. 7.— С. 1578—1583.
9. Косновский А. М., Клименко Н. А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод.— Киев: Наук. думка, 1978.— 176 с.
10. Полинг Л. Природа химической связи.— М.; Л.: Мир, 1947.— 305 с.
11. Косновский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А. Адсорбция растворенных веществ.— Киев: Наук. думка, 1977.— 224 с.
12. Абрамов А. А., Леонов С. Б., Сорокин М. М. Химия флотационных систем.— М.: Недра, 1982.— 312 с.