

КИНЕТИКА СОРБЦИИ СКАНДИЯ ИМПРЕГНАТОМ, СОДЕРЖАЩИМ ФОСФИНОКСИД**Пьяе Пьо Аунг, О.А. Веселова, И.Д. Трошкина**

Пьяе Пьо Аунг, Ольга Александровна Веселова, Ирина Дмитриевна Трошкина*

Кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: mice3982@gmail.com, olliemelancholy@gmail.com, tid@rctu.ru *

Методом ограниченного объема раствора изучена кинетика сорбции скандия импрегнатом из азотнокислых растворов. В качестве подвижной фазы импрегната был использован экстрагент – фосфиноксид разнорадикальный, который обладает высокой селективностью по отношению к редким элементам. Основой импрегната являлся высокосшитый полистирол. Образец импрегната, полученного методом пропитывания основы в избытке экстрагента, содержал 0,233 г экстрагента /г импрегната. В статических условиях изучено влияние температуры в диапазоне 293-313 К на кинетику сорбции скандия импрегнатом из модельных растворов. Результаты эксперимента показали, что равновесие сорбции скандия устанавливается за 20-30 мин. Для обработки интегральных кинетических кривых сорбции скандия импрегнатом были использованы математические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка, а также уравнение Еловича. Значения констант скоростей, рассчитанных по уравнениям линеаризованных кинетических кривых по модели псевдо-второго порядка, описывающие кинетические данные с лучшими коэффициентами корреляции (R^2 0,931-0,995), достигают (9,51-10,4) г·(ммоль·мин)⁻¹. Кажущаяся энергия активации сорбции скандия, рассчитанная по уравнению, подобному уравнению Аррениуса, составляет (2,8±0,2) кДж/моль. Исходя из полученного значения кажущейся энергии активации, скорость-лимитирующей стадией процесса сорбции скандия является диффузия. Благодаря улучшенным, по сравнению с традиционными сорбентами, кинетическим характеристикам, сверхсшитые полистирольные импрегнаты, содержащие фосфиноксид разнорадикальный, могут быть использованы для извлечения скандия из технологических растворов, образующихся при переработке скандийсодержащего сырья.

Ключевые слова: скандий, сорбция, импрегнат, сверхсшитый полистирол, фосфиноксид разнорадикальный, кинетические модели, модель псевдо-второго порядка, константа скорости, энергия активации

UDC: 66.081: 546.633

KINETICS OF SCANDIUM SORPTION BY IMPREGNATE CONTAINING PHOSPHINOXIDE**Pyae Phyong Aung, O.A. Veselova, I.D. Troshkina**

Pyae Phyong Aung, Olga A. Veselova, Irina D. Troshkina *

Department of Technology of Rare Elements and Nanomaterials, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia

E-mail: : mice3982@gmail.com, olliemelancholy@gmail.com, tid@rctu.ru *

The kinetics of scandium sorption with impregnate-containing extractant – phosphine oxide based on hypercrosslinked polystyrene from nitric acid solutions was studied using a method of limited solution volume. A sample of sorbent obtained by impregnation contained 0.233 g extractant/g impregnate. Under batch conditions, the influence of temperature in the range 293-313 K on the kinetics of scandium sorption by impregnate was studied. It was revealed that the saturation of impregnate by scandium is established in 20-30 min. For the processing of integral kinetic scandium sorption curves,

the pseudo-first and pseudo-second-order models, as well as the Elovich equation, were used. The values of the rate constants calculated from the pseudo-second-order model, describing the kinetic data with the best correlation coefficients (R^2 0.931-0.995), reach $(9.51-10.4) \text{ g} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{min})^{-1}$. The activation energy of scandium sorption, calculated by an equation similar to the Arrhenius equation, is $(2.8 \pm 0.2) \text{ kJ} / \text{mol}$. Due to the improved kinetic characteristics compared with traditional sorbents, hypercrosslinked polystyrene impregnates containing phosphine oxide can be used to extract of scandium from solutions formed during the processing of scandium-containing raw materials.

Key words: scandium, sorption, impregnate, hypercrosslinked polystyrene, phosphine oxide, kinetic models, pseudo-second-order model, rate constant, activation energy

Для цитирования:

Пьяе Пью Аунг, Веселова О.А., Трошкина И.Д. Кинетика сорбции скандия импрегнатом, содержащим фосфиноксид. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 28–30.

For citation:

Pyaе Phyo Aung, Veselova O.A., Troshkina I.D. Kinetics of scandium sorption by impregnate containing phosphin oxide. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 28–30.

ВВЕДЕНИЕ

Сорбцию скандия, существующего в растворах как в виде положительно, так и отрицательно заряженных ионов, осуществляют с использованием катионитов, анионитов, комплексообразующих ионитов различного типа [1]. Эффективными для его извлечения оказались ТВЭКСы – сорбционные материалы с химически не связанным экстрагентом, полученные в процессе синтеза стиролдивинилбензольной матрицы в присутствии последнего [2]. Совершенствование гидрометаллургических процессов выделения скандия включает создание новых материалов, сочетающих свойства сорбентов и экстрагентов – импрегнатов.

Цель работы – изучение кинетических характеристик сорбции скандия импрегнатом, содержащим фосфиноксид в матрице сверхсшитого полистирольного носителя, из азотнокислых растворов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетику сорбции скандия импрегнатом, содержащим фосфиноксид разнорадикальный (ФОР), изучали методом ограниченного объема раствора на установке с термостатируемыми ячейками при температурах 293, 303 и 313 К (погрешность измерения температуры – $\pm 0,1$ К). Образец импрегната, полученного методом пропитывания сверхсшитого полистирольного носителя [3], содержал 0,233 г экстрагента/г импрегната (получен в лаборатории стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН). Отношение навески импрегната (г) к объему раствора (cm^3) составляло 1:500, концентрация ионов скандия (III) в исходном азотнокислом растворе (1 моль/дм^3) – $0,44 \text{ ммоль/дм}^3$ (20 мг/дм^3). Анализ растворов на скандий проводили фотокolorиметрическим методом [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интегральные кинетические кривые сорбции скандия импрегнатом из азотнокислых растворов (1 моль/дм^3), полученные при различных температурах (рис. 1), имеют характерную выпуклую форму.

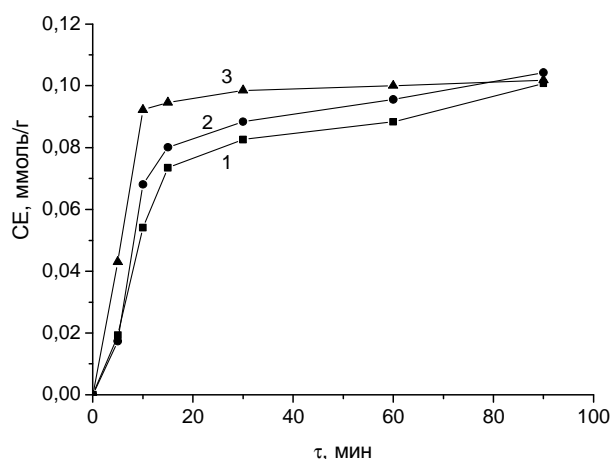


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые сорбции скандия импрегнатом-ФОР из азотнокислых растворов (1 моль/л) при температуре, К: 1 – 293, 2 – 303, 3 – 313

Fig. 1. Integral kinetic curves of sorption of scandium by impregnate-PhOR from nitric acid solutions (1 mol/L) at temperatures, К: 1 – 293, 2 – 303, 3 – 313

Поскольку скандий извлекается импрегнатом, содержащим фосфиноксид, по формальному механизму сольватации для обработки кинетических данных использованы известные модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и Еловича [5, 6], позволяющие выявить вклад стадии химического взаимодействия в процесс сорбции.

Кинетические уравнения моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка, а также модели Еловича в линейной форме имеют вид:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} \tau,$$

$$\frac{\tau}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \tau,$$

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \tau,$$

где Q_e , Q_t – сорбционная емкость равновесная и в момент времени τ , ммоль/г; k_1 , k_2 – константы скорости псевдо-первого и псевдо-второго порядка, мин⁻¹, г·(ммоль·мин)⁻¹; α – начальная скорость сорбционного процесса, г/(ммоль·мин); β – константа Еловича, г·ммоль⁻¹. Зависимости обработанных кинетических данных в линеаризованных координатах τ/Q_t – τ по модели псевдо-второго порядка представлены на рис. 2.

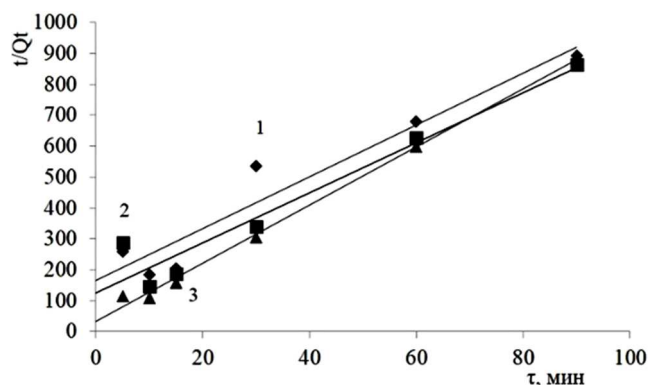


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции скандия импрегнатом-ФОР при температуре, К: 1 – 293, 2 – 303, 3 – 313

Fig. 2. Kinetic curves of scandium sorption by impregnate-PhOR at temperatures, K: 1 – 293, 2 – 303, 3 – 313

Рассчитанные по уравнениям кинетических моделей константы скорости и коэффициенты корреляции представлены в таблице.

Значение кажущейся энергии активации сорбции ($E_{\text{каж}}$, кДж/моль) рассчитывали из зависи-

мости, вытекающей из уравнения Аррениуса [7], с использованием констант скорости k_2 по формуле:

$$E_{\text{каж}} = \frac{R \cdot \ln \frac{k_2(1) \cdot T_1 \cdot T_2}{k_2(2)}}{T_2 - T_1}.$$

В интервале температур 293–313 К $E_{\text{каж}}$ составила $(2,8 \pm 0,2)$ кДж/моль.

Таблица

Константы скорости сорбции скандия импрегнатом-ФОР, рассчитанные с использованием различных кинетических моделей

Table. The rate constants of the sorption of scandium by impregnate-PhOR calculated using different kinetic models

Температура, К	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель Еловича	
	k_1 , мин ⁻¹	R^2	k_2 , г·(ммоль·мин) ⁻¹	R^2	β , г·ммоль ⁻¹	R^2
293	0,0212	0,884	9,51	0,931	42,02	0,820
303	0,0286	0,899	10,4	0,940	39,06	0,817
313	0,0499	0,702	10,3	0,995	63,29	0,596

ВЫВОДЫ

Таким образом, время установления равновесия при сорбции скандия импрегнатом, содержащим фосфиноксид разнорадикальный, составило 20–30 мин.

Наиболее высокие значения коэффициента корреляции (R^2 0,931–0,995) наблюдаются при описании полученных кинетических данных по уравнению модели псевдо-второго порядка, константы скорости достигают $(9,51–10,4)$ г·(ммоль·мин)⁻¹. Значение кажущейся энергии активации сорбции составило $(2,8 \pm 0,2)$ кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. М.: Металлургия. 1987. 184 с.
2. Korovin V., Pogorelov Yu. Comparison of Scandium Recovery Mechanisms by Phosphorus-Containing Sorbents, Solvent Extractants and Extractants Supported on Porous Carrier. Scandium: Compounds, Productions and Applications. New-York: Nova Science Publishers Inc. 2011. P. 77–100.
3. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene – the first representative of a new class of polymer. *React. Polymer*. 1990. V. 13. P. 27–42.
4. Малутина Т.М., Конькова О.В. Аналитический контроль в металлургии цветных и редких металлов. М.: Металлургия. 1988. 240 с.
5. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Materials*. 2006. V. B. 136. P. 681–689. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.043.
6. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: ИЛ. 1962. 491 с.
1. Korshunov B.G., Reznik A.M., Semenov S.A. Scandium. M.: Metallurgiya. 1987. 184 p. (in Russian).
2. Korovin V., Pogorelov Yu. Comparison of Scandium Recovery Mechanisms by Phosphorus-Containing Sorbents, Solvent Extractants and Extractants Supported on Porous Carrier. Scandium: Compounds, Productions and Applications. New-York: Nova Science Publishers Inc. 2011. P. 77–100.
3. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Structure and properties of hypercrosslinked polystyrene – the first representative of a new class of polymer. *React. Polymer*. 1990. V. 13. P. 27–42.
4. Malyutina T.M., Kon'kova O.V. Analytical control in metallurgy of non-ferrous and rare metals. M.: Metallurgy. 1988. 240 p. (in Russian).
5. Ho Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Materials*. 2006. V. B. 136. P. 681–689. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.043.
6. Gel'ferikh F. The ion-exchange resins. Fundamentals of ion exchange. M.: IL. 1962. 491 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 02.06.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 27.07.2017