

UDC 544.7

**Аббасов Алиадин Дайяноглу**

Доктор химических наук, чл.-корр. НАН Азербайджана, преподаватель кафедры химии  
Нахчыванский Государственный Университет, Республика Азербайджан

**Годжаева Айгюн Эльбрус кызы**

Докторант  
Нахчыванский Государственный Университет, Республика Азербайджан

**Мамедова Физза Садыхкызы**

Кандидат химических наук, руководитель лабораторией  
Институт природных ресурсов Нахчыванского отделения НАН Азербайджана

## **СОРБЦИЯ МЕТАЛЛ-ИОНОВ СЛАБО- И СИЛЬНОКИСЛОТНЫМИ ИОНИТАМИ**

***Аннотация.** Изучены условия равновесия сорбции ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  слабо- и сильнокислотными катионитами в  $H^+$ -форме, построены изотермы сорбции, предложены соответствующие уравнения, выражающие изотермы. Рассчитаны коэффициенты диффузии изученных ионов в растворах. Определено, что при выбранной концентрации скорость процессов контролируется внутренней диффузией. На основе равновесных и кинетических данных рассчитаны термодинамические параметры.*

***Ключевые слова:** катиониты, ионы металлов, изотермы сорбции, модели Лэнгмюра и Фрейндлиха, кинетические и термодинамические величины.*

Для количественного описания сорбционных процессов целесообразно привлечение кинетических и термодинамических характеристик. В зависимости от механизма процесса, взаимодействие может иметь энтальпийный или энтропийный характер [1-2]. В настоящей работе на суд специалистов представлены результаты сорбции ионов двухвалентных металлов сильнокислотными катионитами—Diaion RCP 160M и Dowex 50Wx8 и слабокислотным катионитом

DiaionWK 40 с карбоксильной группой. Сильнокислотные катиониты имеют стирол-дивинил бензоловую, а слабокислотный DiaionWK 40 имеет полиакриловую матрицу и выпускаются в  $H^+$ -форме. Diaion RCP160M и DiaionWK 40 – высокопористые, Dowex 50Wx8 с гелевой структурой. Общая емкость обмена и емкость Diaion RCP160M, Dowex 50Wx8 и DiaionWK40 составляют 1,50 мг-экв/мл, 4,50 мг-экв/г; 1,70 мг-экв/мл, 4,80 мг-экв/г и 1,90, 4,40 мг-экв/мл, 10,2 мг-экв/г [3].

### Экспериментальная часть

Процессы проводили в статических условиях при соотношении ионит:раствор=1:100, pH=4.0-5.5, в интервале концентраций 0.5-5.0 гMe<sup>2+</sup>/л. Остаточные концентрации ионов в растворе после сорбции определялись комплексонометрическим методом с использованием пиридил-азо-нафтола PAN (Cu<sup>2+</sup>), эриохрома черного Т (Zn<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup>) и ксиленолоа оранжевого (Pb<sup>2+</sup>) [4]. Для каждого из 4 исследованных ионов было проведено несколько параллельных контрольных анализов на атомно-абсорбционном спектрометре ThermoScientificiCE 3500 AAS, получены результаты, хорошо согласующиеся с титриметрическим анализом. Количество поглощенных ионов рассчитано по формуле  $A=V(C_0-C_p)/m$ , на основе разницы их начальных и постсорбционных концентраций. Для проверки правильности результатов проводили десорбцию ионов из ионитов 0,4 М раствором HNO<sub>3</sub> и последующим анализом десорбата. При десорбции образцов, отработанных исследуемыми ионами, около 95% поглощенные ионы, за исключением ионов свинца, которые легко переходят в элюат. Константы ионного обмена были вычислены для случая обмена одновалентного иона на двухвалентный по известной формуле.

**Кинетику** сорбции ионов изучали методом «ограниченного объема». Сорбцию вели из  $C_0=1,00$  гMe<sup>2+</sup>/л растворов соответствующих солей, а для расчета значений эффективных коэффициентов диффузии использовалось уравнение, предложенное Г. Бойдом с коллегами [5]:

$$F = Q_t/Q_p = 1 - 6/\pi^2 \cdot 1/n^2 \cdot \exp(-Bt \cdot n^2),$$

где  $F$ —степень обмена ионов;  $Q_t$  и  $Q_p$ —количество сорбированного иона, соответственно к моменту времени  $t$  (момент взятия образца для анализа, с.) и к моменту установления равновесия;  $Bt = D\pi^2 t/r^2$  — безразмерный параметр или критерий гомохронности Фурье. Значения эффективной энергии активации  $E_{\text{акт.}}$  рассчитаны согласно уравнению Аррениуса:  $D = D_0 \exp(-E_{\text{акт.}}/RT)$ , а значения энтропии активации—по уравнению, предложенному Р.М. Баррером(6):

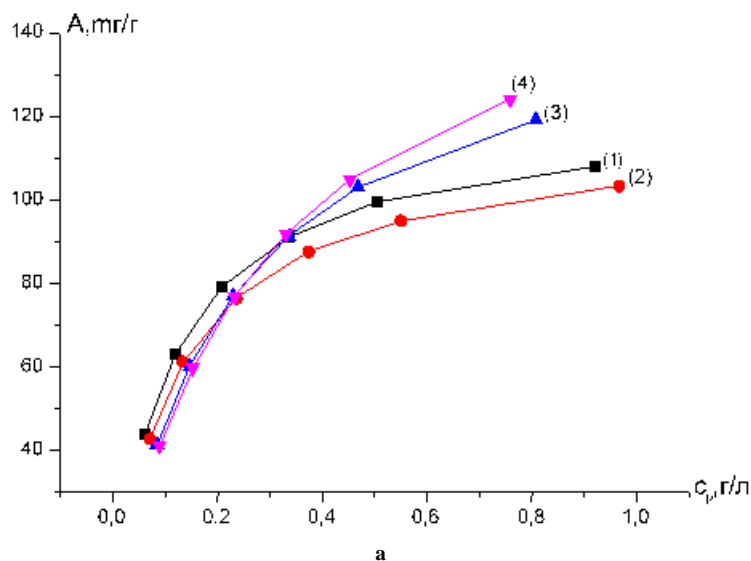
$$D_0 = d^2 (ekT/h) \exp(\Delta S^*/R)$$

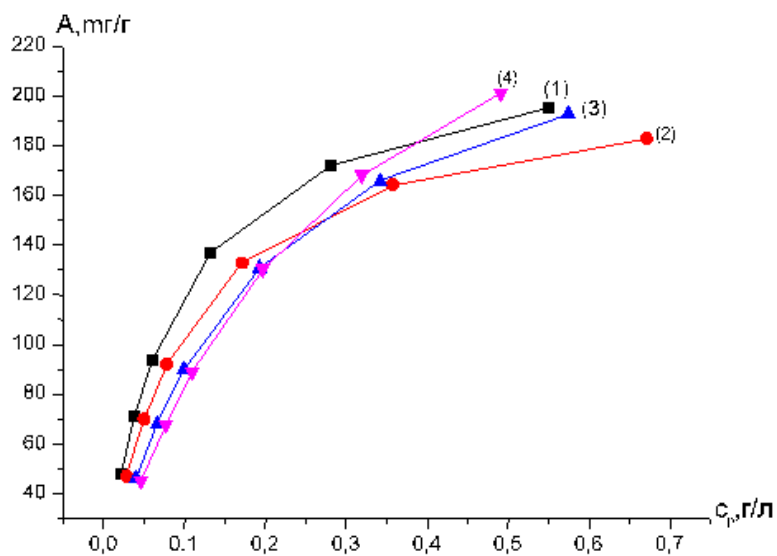
В этом уравнении  $d$ —пути диффузии расстояния перескока иона, 0,5 нм. Энтропийные множители  $-\lambda^2 \exp(\Delta S/R)$  рассчитывались по формуле (7):

$$D = e\lambda^2 kT/h \cdot \exp(\Delta S/R) \cdot \exp(-E_{\text{акт.}}/RT)$$

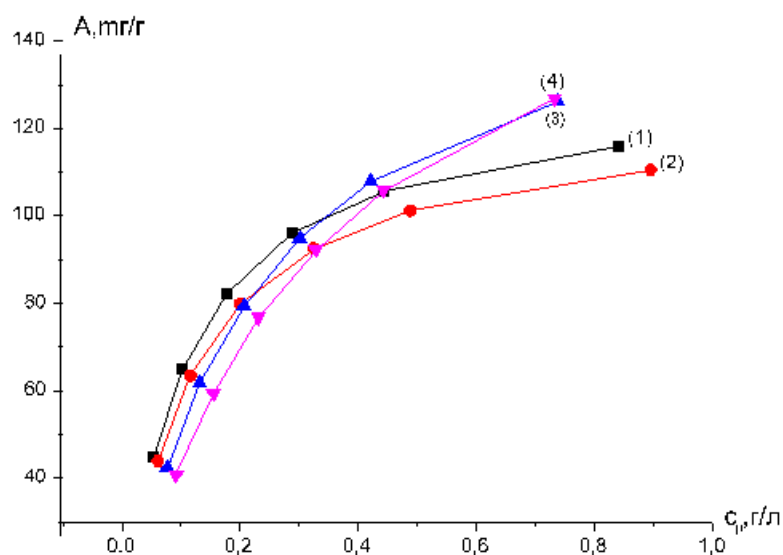
### Обсуждение результатов

Для всех систем построены изотермы сорбции (рис. 1), а выпуклые части изотерм линейаризованы с использованием уравнения Лэнгмюра:  $1/E = 1/E_{\text{макс.}} + 1/E_{\text{макс.}} \cdot K \cdot 1/C_p$ . Рассчитаны значения  $K$  и  $E_{\text{макс.}}$ . На рис. 1 представлены части изотерм, подчиняющиеся уравнениям Лэнгмюра и Фрейндлиха. Результаты, полученные при сравнительно высоких концентрациях, не соответствуют уравнению Лэнгмюра.  $E_{\text{макс.}}$ , включенное в уравнение Ленгмюра и  $K$  были достоверно определены, так как в изученном интервале концентраций сорбция ионов с высоким коэффициентом корреляции ( $R^2=0,95-0,98$ ) в координатах  $C_p/A-C_p$  подчиняется линейной зависимости.



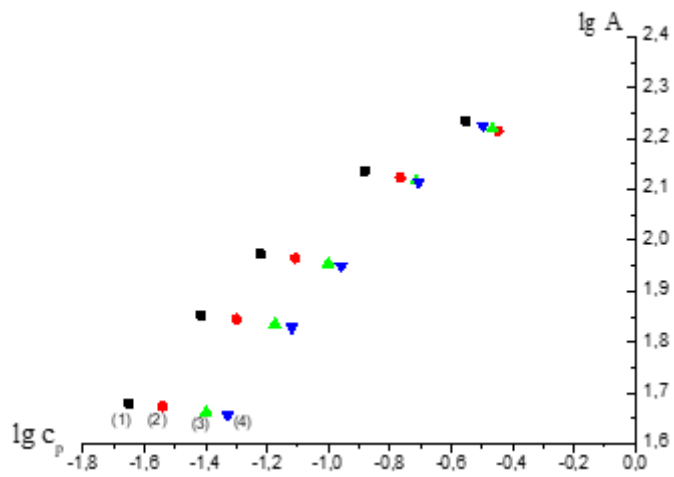


б

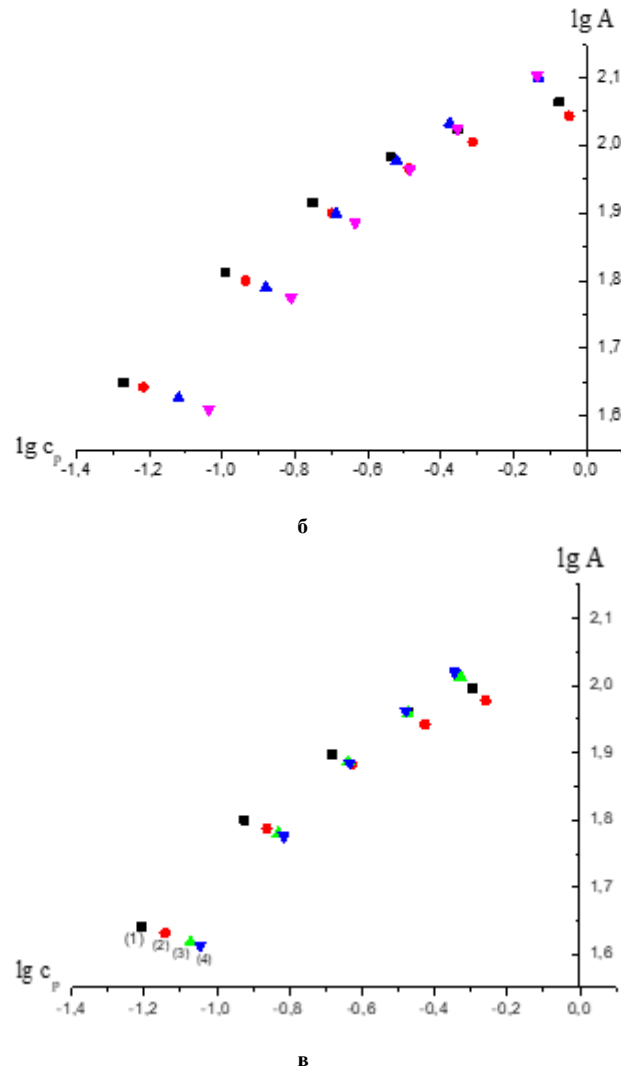


в

Рис.1. Изотермы сорбции ионов Cu<sup>2+</sup>(1), Zn<sup>2+</sup>(2), Cd<sup>2+</sup>(3) и Pb<sup>2+</sup>(4) катионитами DiaionRCP160M (а), DiaionWK 40 (б) и Dowex 50Wx8 (в)



а



**Рис.2. Нахождение параметров уравнения Фрейндлиха для изотерм сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ (1),  $\text{Zn}^{2+}$ (2),  $\text{Cd}^{2+}$ (3) и  $\text{Pb}^{2+}$ (4) катионитами DiaionRCP160M (а), Dowex 50Wx8 (б) и DiaionWK 40 (в)**

Уравнение Фрейндлиха с определенными отклонениями удовлетворяет лишь начальные части кривых сорбции (0,5-1,25 г $\text{Me}^{2+}$ /л). Области насыщения изотерм сорбции направлены в сторону больших концентраций катионов. Этот фактор связан с полным насыщением функциональных групп ионитов.

Для всех ионитов определены ряды селективности:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$  и выявлено, что они являются эффективными сорбентами для изученных ионов. Более выпуклый вид изотерм (особенно с  $\text{Cu}^{2+}$ -ионами) получены с катионитом Diaion RCP 160M. Отсутствие четких перегибов изотерм дает основание предположить, что поглощение реализуется главным образом через сульфо- и карбоксил группы. Входящие в уравнение Фрейндлиха-  $b = a \cdot C_p^n$  и  $n$  найдены из гра-

фической зависимости  $\lg A - \lg C_p$  (рис.2). Применительно к уравнениям Лэнгмюра и Фрейндлиха изотермы сорбции описываются следующими уравнениями:

$$\text{Diaion RCP 160M-Cu}^{2+}: A=120,96 \cdot (9,14 \pm 0,03) \cdot C_p / 1 + 9,14 \cdot C_p; \quad b = 173,8 \cdot C_p^{0,84}$$

$$\text{Diaion RCP 160M-Zn}^{2+}: A=116,60 \cdot (8,05 \pm 0,05) \cdot C_p / 1 + 8,05 \cdot C_p; \quad b = 158,5 \cdot C_p^{0,78}$$

$$\text{Diaion RCP 160M-Cd}^{2+}: A=153,00 \cdot (4,40 \pm 0,04) \cdot C_p / 1 + 4,40 \cdot C_p; \quad b = 190,5 \cdot C_p^{0,96}$$

$$\text{Diaion RCP 160M-Pb}^{2+}: A=171,00 \cdot (3,50 \pm 0,06) \cdot C_p / 1 + 3,50 \cdot C_p; \quad b = 169,8 \cdot C_p^{0,96}$$

$$\text{Dowex 50Wx8-Cu}^{2+}: A=130,00 \cdot (9,75 \pm 0,05) \cdot C_p / 1 + 9,75 \cdot C_p; \quad b = 141,2 \cdot C_p^{0,67}$$

$$\text{Dowex 50Wx8-Zn}^{2+}: A=124,20 \cdot (9,00 \pm 0,04) \cdot C_p / 1 + 9,00 \cdot C_p; \quad b = 125,9 \cdot C_p^{0,93}$$

$$\text{Dowex 50Wx8-Cd}^{2+}: A=163,00 \cdot (4,62 \pm 0,06) \cdot C_p / 1 + 4,62 \cdot C_p; \quad b = 151,4 \cdot C_p^{0,84}$$

$$\text{Dowex 50Wx8-Pb}^{2+}: A=181,30 \cdot (3,16 \pm 0,04) \cdot C_p / 1 + 3,16 \cdot C_p; \quad b = 158,5 \cdot C_p^{0,78}$$

$$\text{Diaion WK 40-Cu}^{2+}: A=222,40 \cdot (12,20 \pm 0,03) \cdot C_p / 1 + 12,20 \cdot C_p; \quad b = 446,7 \cdot C_p^{0,92}$$

$$\text{Diaion WK 40-Zn}^{2+}: A=210,00 \cdot (10,04 \pm 0,04) \cdot C_p / 1 + 10,04 \cdot C_p; \quad b = 380,2 \cdot C_p^{0,96}$$

$$\text{Diaion WK 40-Cd}^{2+}: A=252,90 \cdot (5,55 \pm 0,05) \cdot C_p / 1 + 5,55 \cdot C_p; \quad b = 398,0 \cdot C_p^{1,05}$$

$$\text{Diaion WK 40-Pb}^{2+}: A=316,00 \cdot (3,56 \pm 0,04) \cdot C_p / 1 + 3,56 \cdot C_p; \quad b = 363,0 \cdot C_p^{1,08}$$

Основная масса публикаций по изучению физико-химических свойств сорбентов, а также условий количественного извлечения ионов металлов относится к индивидуальным растворам, а затем эти результаты переносятся на поведение ионов в более сложных системах. В случае совместного присутствия всех четырех ионов, DiaionWK 40 преимущественно извлекает только  $\text{Cu}^{2+}$ , заметной сорбции остальных ионов не происходит. Степень извлечения  $\text{Cu}^{2+}$  составляет 40-45%, а остальные порядка 10-15% от введенного количества, что намного меньше, чем для сорбции из индивидуальных растворов. Как известно [8], количественное разделение смеси двух ионов методом селективной сорбции достигается, если коэффициенты распределения хорошосорбируемых и малосорбируемых ионов имеют следующий порядок:  $D_{m1} > 100-300$  и  $D_{m2} < 3-10$ , а  $D_{m1}/D_{m2} > 10-30$ . Только у Diaion WK 40 в интервале pH от 6,5 до 7,5 соотношение  $D_{m1}/D_{m2}$  (где  $m1$ -медь(II),  $m2$ -остальные ионы) значительно больше 30. Таким образом, на DiaionWK 40 при определенных условиях можно проводить количественное отделение ионов меди (II) от других ионов. Естественно, это соотношение будет возрастать, если разделение проводить в динамическом режиме.

Сорбционное равновесие во всех случаях достигается через 2,0-2,5 часа.



Размеры частиц ионов определяли электронным микроскопом HITACHI TM 3000, а измерения проводились на частицах диаметром 0,05 см. Для определения лимитирующей стадии использовалась простая метод прерывания. Во всех случаях увеличение скорости сорбции после прерывания по сравнению с начальной скоростью подтверждает, что процессы протекают под контролем внутренней диффузии. Во всех случаях скорость сорбции ионов в первые минуты контакта ионита с раствором резко возрастает, а затем постепенно уменьшается, приходя к равновесному значению. Из разбавленных растворов ( $C_0=0,1-0,25\text{гMe}^{2+}/\text{л}$ ) преобладает внешне- или смешаннодиффузионная кинетика. Можно предположить, что размер пор DiaionRCP 160M больше, чем ионов DiaionWK 40 и Dowex 59Wx8, что облегчает внутреннюю диффузию исследуемых ионов. С повышением температуры скорость сорбции ионов увеличивается, но в разной степени.

Таблица 1

**Равновесные, кинетические и термодинамические показатели исследуемых процессов**

$D_i \cdot 10^{-8}$ , см <sup>2</sup> /с	$D_o \cdot 10^{-3}$ , см <sup>2</sup> /с	$E_a$ , кДж/мол	$-\Delta S^*$ , Дж/мол.К	$-\Delta H^0$ , кДж/мол	$-\Delta G^0$ , кДж/мол	К	$\lambda^2_{\text{exp}}(\Delta S/R)$ , см <sup>2</sup>
Diaion RCP160 M-Cu <sup>2+</sup>							
7,75	0,304	20,50	41,03	21,18	8,95	37,08	$1,798 \cdot 10^{-17}$
Diaion RCP160 M-Zn <sup>2+</sup>							
6,60	0,71	23,00	33,97	18,87	8,75	34,16	$4,20 \cdot 10^{-17}$
Diaion RCP160 M-Cd <sup>2+</sup>							
5,80	2,56	26,50	23,31	14,18	7,23	18,52	$15,16 \cdot 10^{-17}$
Diaion RCP160 M-Pb <sup>2+</sup>							
5,25	5,20	28,50	17,42	11,86	6,67	14,79	$30,77 \cdot 10^{-17}$
Dowex 50Wx8 – Cu <sup>2+</sup>							
6,20	0,127	24,60	48,28	23,35	8,96	37,20	$7,53 \cdot 10^{-17}$
Dowex 50Wx8 – Zn <sup>2+</sup>							
5,30	3,36	27,40	21,05	15,15	8,88	36,06	$19,93 \cdot 10^{-17}$
Dowex 50Wx8 – Cd <sup>2+</sup>							
4,65	17,44	31,80	7,36	9,45	7,25	18,68	$103,23 \cdot 10^{-17}$
Dowex 50Wx8 – Pb <sup>2+</sup>							
4,30	33,36	33,60	1,97	7,01	6,42	13,37	$1,97 \cdot 10^{-17}$
Diaion WK 40 – Cu <sup>2+</sup>							
6,90	0,68	22,80	34,34	18,57	8,34	28,97	$4,05 \cdot 10^{-17}$
Diaion WK 40 – Zn <sup>2+</sup>							
5,80	1,71	25,50	26,67	16,10	8,16	26,91	$10,13 \cdot 10^{-17}$
Diaion WK 40 – Cd <sup>2+</sup>							
5,20	3,30	27,40	21,20	13,27	6,95	16,57	$19,55 \cdot 10^{-17}$
Diaion WK 40 – Pb <sup>2+</sup>							
4,60	8,69	30,10	13,15	9,89	5,97	11,15	$51,43 \cdot 10^{-17}$

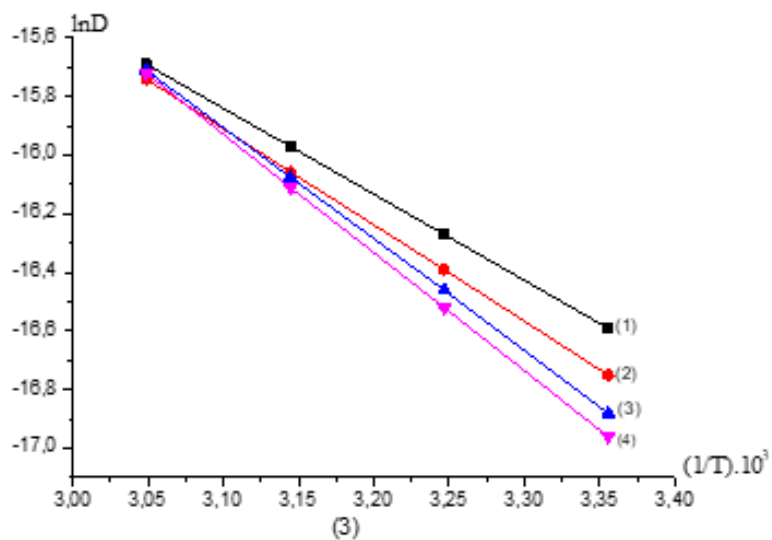
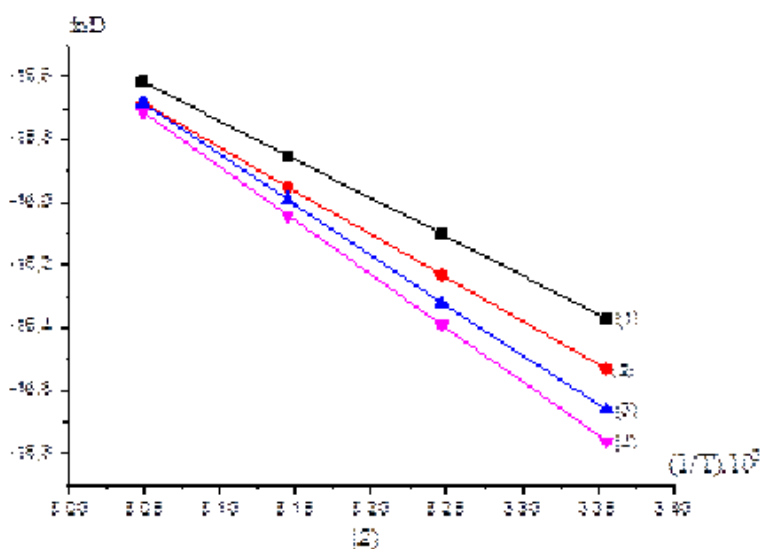
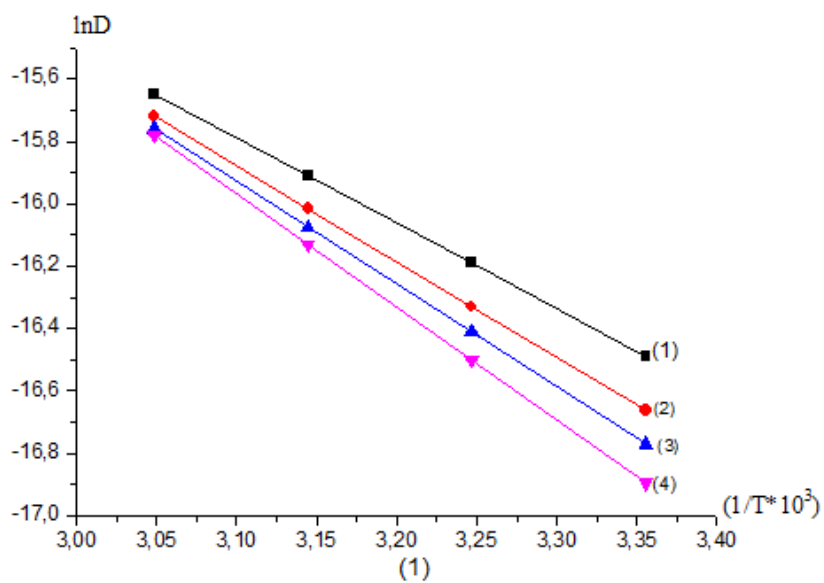


Рис.3. Зависимость эффективных коэффициентов диффузии от температуры:  
 1- Diaion WK 40; 2- Diaion RCP 160M; 3- Dowex 50Wx8





Так, рост температуры от 25 до 55<sup>0</sup>С вызывает увеличение эффективных коэффициентов диффузии изученных ионов в среднем в 2,15-3,45 раза на ионитах. По-вышение температуры более отчетливо сказывается при сорбции ионов свинца и кадмия (особенно при сорбции ионов свинца катионитом Dowex 50Wx8), т.е. чем выше энергия активации, тем в большей степени изменяется скорость сорбции при изменении температуры.

Термодинамические параметры сорбции исследуемых ионов рассчитаны при условии допущения идеальности фазы ионита, т.е. без учета коэффициентов активности сорбированных ионов в фазе ионита. Значения  $K$  наряду с формированием определенной информации об изотермах сорбции, были использованы также в расчетах значений свободной энергии из уравнения  $\Delta G = -RT \ln K$ . Значения  $K$ , данные в таблице, соответствуют состоянию, равному концентрации 1,00 гMe<sup>2+</sup>/л изучаемых ионов. Определенная нами связь между увеличением селективности и уменьшением энтропии подтверждается во всех изученных нами системах. Характерно, что сорбционное равновесие быстрее достигается при меньших значениях энтропийного множителя. Энтропийный множитель сорбции ионов Cu<sup>2+</sup> катионитом Diaion RCP160M характеризуется самым меньшим значением  $-1,8 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ , что показывает более быстрое достижение сорбционного равновесия в данной системе. Это связано с тем, что его матрица имеет высокую пористость и относительно большую сорбционную емкость. Сравнение показателей энтропийных множителей сорбции ионов с катионитами показывает, что Diaion RCP160M в среднем в два раза быстрее создает равновесие, чем Dowex 50Wx8 и DiaionWK 40. Результаты подтверждают, что термодинамические величины для сорбционных процессов, протекающих с высокой скоростью и селективностью, характеризуются минимальными значениями [9]. Можно предположить, что во всех изученных нами системах с выделением тепла и уменьшением энтропии селективность определяется фактором энтальпии. Приведенные в работе равновесные, кинетические и термодинамические характеристики сорбции исследуемых ионов и значения энергии активации сорбции могут быть использованы для оптимизации изученных процессов. Одним из важнейших в теорети-

ческом и практическом отношении результатом проделанной работы является доказательство взаимосвязи селективности сорбции и кинетической способности ионитов; увеличение кинетической проницаемости катионитов сопровождается ростом избирательности сорбции, в системах, изученных нами, основной вклад в определение высокой избирательности вносит уменьшение энтропии.

**Список источников:**

1. О.В.Черемисина, Д.Э.Чиркст, М.А.Пономарева. *Ж. физич. химии*, 2013, **87**, с.1582
2. О.Н.Хохлова, В.Ю.Хохлов, Е.С.Трунаева. *Ж. физич. химии*, 2015, **89**, с.292
3. Catalogue sigma-aldrich.com/supelco, 2003/2004, p.452
4. Шарло Г. *Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений*, Химия, Москва-Ленинград, 1965, 976 с.
5. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, p. 2836
6. Barrer R.M., Bartholomew R.F., Rees L.V.C. *J.ofPhysics and Chemistry of Solids*, 1963, **24**, p.51
7. Glasstone S., Laidler K., Eyring H. *The theory of rate processes*. N.Y. and London: Princeton University, 1941, 583 p.
8. М.Мархол. *Ионообменники в аналитической химии. Свойства и применение в неорганической химии*, Ч.1, Мир, Москва, 1985, 264 с.
9. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics. Series on chemical engineering*. London: Imperial College Press, 1998, 913 p.