

УДК 541.183

ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ ИОНОВ БАРИЯ, МЕДИ И ИТТРИЯ НА КАРБОКСИЛЬНОМ КАТИОНITE КБ-4Пх2

Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л.

*Тюменский государственный архитектурно-строительный
университет, Тюмень*

Изучено влияние концентрации иона – комплексообразователя на сорбционное извлечение ионов иттрия, бария и меди карбоксильным катионитом КБ-4Пх2. Изотермы сорбции исследованных ионов металлов были обработаны моделями Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха - Петерсона и Ленгмюра – Фрейндлиха. Установлено, что сорбция ионов иттрия, бария и меди на карбоксильном катионите наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра.

ВВЕДЕНИЕ

Ионообменные катиониты способны избирательно поглощать один сорт ионов по сравнению с другими, что объясняет их широкое применение для разделения смеси ионов. Установление закономерностей ионного обмена является одной из основных задач исследования ионообменного равновесия. Для разделения ионов интерес представляют комплексообразующие карбоксильные катиониты.

Карбоксильный катионит КБ-4Пх2 имеет гелевую структуру и содержит одну фиксированную карбоксильную группу. Близкое расположение карбоксильных групп в структуре катионита объясняет высокую селективность по отношению к поливалентным ионам металлов.

Данная работа посвящена изучению равновесия сорбции ионов бария, меди и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4Пх2.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Описание равновесия обмена на комплексообразующих ионитах является частью общей задачи изучения равновесия ионообменных реакций [1]. В общем случае описание равновесия обмена сводится к выводу уравнения изотермы ионообменной реакции и определению константы обмена или коэффициента избирательности. Изотерма ионного обмена характеризует состояние ионообменного равновесия при постоянной температуре. Она связывает между собой количество ионов в каждой из фаз. Изотерма ионного обмена по-

зволяет судить о селективности ионита. Для построения изотермы в статических условиях используют методы переменных концентраций и переменных объемов. Для количественного описания равновесия сорбции могут быть использованы несколько моделей. Некоторые из них приведены в таблице 1.

C_R – количество сорбированного иона металла на единицу массы катионита в состоянии равновесия; S – максимальная емкость ионита, ммоль/г, C_s – равновесная концентрация ионов в растворе, моль/л, a_R , a_{LF} – константы изотермы Редлиха – Петерсона и Ленгмюра – Фрейндлиха; N – константа изотермы Фрейндлиха, показывающая интенсивность сорбции; B – константа изотермы Редлиха – Петерсона, значение которой должно лежать в интервале $0 < B < 1$; K_L , K_F , K_R и K_{LF} – константы изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха – Петерсона и Ленгмюра – Фрейндлиха.

Модель изотермы Ленгмюра основана на том, что на поверхности катионита образуется мономолекулярный сорбционный слой и все активные места обладают равной энергией и энталпийей сорбции [2]. Модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности [2]. В этом случае в первую очередь происходит заполнение активных

сорбционных положений с наименьшей энергией, что сопровождается непрерывным изменением энергии сорбции [3]. Особенности моделей Ленгмюра и Фрейндлиха объединены в эмпирические уравнения изотерм Ленгмюра – Фрейндлиха и Редлиха – Петерсона [4].

Таблица 1. Модели изотерм сорбции

Модель	Уравнение	Номер уравнения
Ленгмюр	$C_R = \frac{S \cdot C_S \cdot K_L}{1 + K_L \cdot C_S}$ $\frac{1}{C_R} = \frac{1}{S} + \frac{1}{K_L \cdot S \cdot C_S}$	(1) (2)
Фрейндлих	$C_R = K_F \cdot C_S^{1/n}$ $\ln C_R = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_S$	(3) (4)
Редлих – Петерсон	$C_R = \frac{K_R \cdot C_S}{1 + a_R \cdot C_S^\beta}$ $\ln \left(K_R \cdot \frac{C_S}{C_R} - 1 \right) = \ln a_R + b \ln C_S$	(5) (6)
Ленгмюр - Фрейндлих	$C_R = \frac{K_{LF} \cdot S \cdot C_S^{1/n}}{1 + a_{LF} \cdot C_S^{1/n}}$ $\ln \left(\frac{1}{C_R} - \frac{a_{LF}}{K_{LF} \cdot S} \right) = -\ln K_{LF} - \frac{1}{n} \ln C_S$	(7) (8)

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования использовали карбсильный катионит КБ-4Пх2 в водородной и аммонийной формах.

Исходные растворы готовили растворением нитратов меди, бария в дистиллированной воде. Раствор нитрата иттрия готовили растворением оксида иттрия в водном растворе азотной кислоты. Концентрацию металлов определяли комплекsonoметрическим титрованием [5]. Растворы с меньшей концентрациями меди, бария и иттрия готовили разбавлением исходных.

Изучение зависимости сорбции ионов металлов от концентрации металла проводили по следующей методике: катионит КБ-4Пх2 в количестве 1 г (в пересчете на абсолютно сухую смолу) загружали в полиэтиленовый стакан с 50 мл раствора соли металла определенной кон-

центрации и кислотности. Стакан закрывался крышкой и помещался в термостат до установления равновесия (на 7 суток). Затем сорбент отфильтровывали и в фильтрате определяли содержание катионов металлов. В опыте менялась температура: 25, 45, 60° С. Величину сорбции

C_R , ммоль/г рассчитывали по формуле: $C_R = (C - C_s) \cdot V/m$, где C – исходная концентрация ионов в растворе, моль/л; C_s – равновесная концентрация ионов, моль/л; V – объем раствора, мл; m – масса катионита, г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для оценки сорбционных характеристик и подтверждения механизма сорбции ионов бария, меди и иттрия были сняты изотермы сорбции. На рис. 1 представлены

изотермы сорбции исследованных ионов металлов из нитратных растворов.

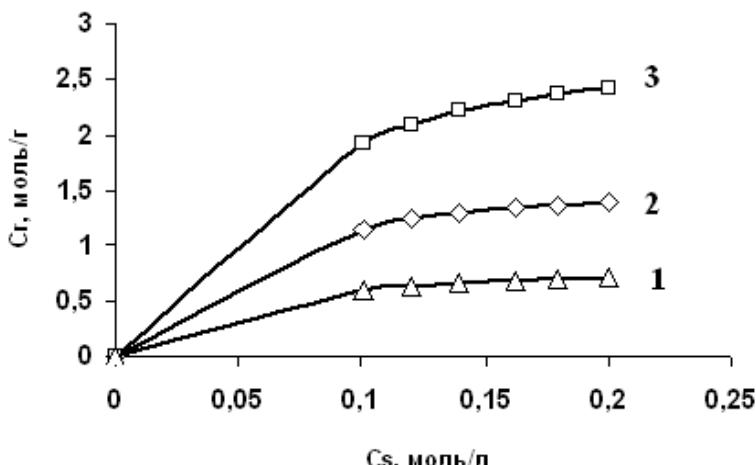


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов иттрия (1), бария (2) и меди (3) из азотнокислых растворов карбоксильным кационитом КБ-4Пх2 в NH_4^+ -форме при температуре 25°C.

Из данных рис. 1 видно, что на начальных участках изотермы сорбции величина сорбируемости практически пропорциональна концентрации ионов в растворе (участок Генри), то есть при малых концентрациях в растворе наблюдается количественная сорбция. При высоких концентрациях ионов в растворе изотермы сорбции постепенно выходят на насыщение. С увеличением концентрации ионов металлов в растворе степень извлечения возрастает. Вид изотерм сорбции показывает, что кривая изотермы сорбции идет выше, чем для ионов бария и иттрия. Следовательно, сродство карбоксильного кационита КБ-4Пх2 к ионам меди выше.

Для определения значений констант, входящих в уравнения изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха, можно использовать линейные формы уравнений данных моделей (уравнения (2) и (4) соответственно табл.1). Линейные уравнения Редлиха – Петерсона и Ленгмюра – Фрейндлиха не могут быть использованы для определения констант этого уравнения, так как они со-

держат три неизвестных параметра. В связи с этим для нахождения констант уравнений (1), (3), (5) и (7) использована процедура минимизации. Значения параметров, входящих в уравнения моделей, а также коэффициенты корреляции представлены в таблице 2.

Количественной мерой сродства сорбированного иона к поверхности ка-

тионита служит величина K_F , входящий в уравнение изотермы Фрейндлиха. В таблице 2 приведены расчетные данные констант моделей изотерм. Значения величи-

K_F подтверждают наибольшее сродство ионов меди к кациониту, чем сродство ионов бария и иттрия. На основании зна-

чений величины K_F получаем ряд сродства, показывающий уменьшение степени сродства сорбированных ионов к поверхности кационита КБ-4Пх2 следующим образом:



Значения коэффициентов корреляции (R^2), приведенные в табл.2 показы-

вают, что сорбция исследованных ионов металлов наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра. Значение константы

B уравнения Редлиха – Петерсона близко к 1 для ионов иттрия, бария и меди под-

тверждает, что сорбция протекает по механизму Ленгмюра.

Таблица 2. Константы изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха – Петерсона и Ленгмюра – Фрейндлиха

Модель Ленгмюра				
ион	K_L	S	$1/K \cdot S$	R^2
Ba^{2+}	18,8	1,773	0,03	0,999
Cu^{2+}	15,4	3,25	0,02	0,997
Y^{3+}	23,0	0,87	0,05	0,998
Модель Фрейндлиха				
ион	K_F	$1/n$	n	R^2
Ba^{2+}	2,203	0,247	3,61	0,967
Cu^{2+}	4,13	0,328	3,05	0,979
Y^{3+}	1,034	0,23	4,348	0,985
Модель Редлиха – Петерсона				
ион	K_R	a_R	B	R^2
Ba^{2+}	34,13	18,77	0,987	0,983
Cu^{2+}	48,78	14,70	0,989	0,994
Y^{3+}	20,16	23,17	0,999	0,995
Модель				
ион	K_{LF}	a_{LF}	$1/n$	R^2
Ba^{2+}	30,36	16,82	0,964	0,984
Cu^{2+}	45,32	13,74	0,977	0,993
Y^{3+}	20,12	23,14	0,999	0,993

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотермы сорбции ионов меди, бария и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4Пх2 были обработаны моделями изотерм сорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха – Петерсона и Ленгмюра - Фрейндлиха. Установлено, что сорбция исследованных ионов металлов наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра, что соответствует образованию мономолекулярного сорбционного слоя и все сорбционные места обладают равной энергией сорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Солдатов В.С., Бычков В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 359 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. 512с.
3. Wong Y.C., Szeto Y.S., Cheung W.H. Equilibrium studies for acid dye absorption onto chitosan //Langmuir. 2003. v.19. P. 7888-7894.
4. Redlich O., Peterson D.L. A useful absorption isotherm //J.Phys.Chem. 1959. v. 63. № 6. P.1024.
5. Шванрценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.

**ISOTHERMS OF BARIUM, CUPRUM AND YTTRIUM IONS SORPTION ON
CARBOXYLIC CATIONITE КБ-4ПХ2**

*Pimneva L.A., Nesterova Ye.L.
Tyumen state architectural university, Tyumen*

Influence of concentration of complexation-ion on the sorption's extraction of copper, barium and yttrium ions on the cation(-exchange) resin Cb-4Px2 was researched. The models of Langmuir, Fraindlich, Redlich-Peterson and Langmuir - Fraindlich, processed isotherms of sorption of investigated metal ions. Was installed, that Langmuir – model describe sorption of copper, barium and yttrium ions on the carboxyl cation(-exchange) resin the in the best way.