

MAHNUR CƏFƏRLİ
AMEA Naxçıvan Bölməsi
E-mail: nes.az.nil@mail.ru

AMBERLITE IRP-64, AMBERLITE IRP-69 VƏ AMBERLITE IRC-748 İONİTLƏRİ İLƏ ƏLVAN METAL İONLARININ SORBSİYASI

Qüvvətli və zəif turşu xassəli Amberlite kationitlərlə Zn^{2+} , Cd^{2+} və Pb^{2+} ionlarının sorbsiyasının tarazlıq şəraiti, kinetikası öyrənilmiş, proseslərin termodinamik parametrləri hesablanmışdır. Bütün hallarda sorbsiyanın sürətinin daxili diffuziyanın nəzarətində olduğu müəyyənləşdirilmiş, sorbsiyanın seçiciliyi ilə ionitlərin kinetik xüsusiyyətləri arasında qarşılıqlı əlaqə təsdiq edilmişdir. Entropiyanın və entropiya vurğununun ədədi qiymətinin azalması öyrənilən sistemlərdə sorbsiyanın seçiciliyinin yüksəlməsini bilavasitə şərtləndirir.

Açar sözlər: ionitlər, tarazlıq şəraiti, sorbsiya izotermiləri, kinetik və termodinamik parametrlər.

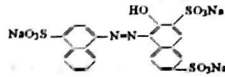
Zəhərli metallar ilə ətraf mühitin çirklənməsi hərbi, sənaye və kənd təsərrüfatı prosesləri və tullantıların xaric edilməsi vasitəsilə qlobal şəkildə baş verir [1]. Ətrafa buraxılan və ya nəql edilən metallar transformasiya uğrayaraq ətraf mühitə, icimai sağlamlığa və iqtisadiyyata təsir edə bilər. Yüksək qatılıqlarda ağır metalların çıxarılması üçün istifadə edilən metodlar arasında, çökmüntü-filtrasiya, ion mübadiləsi, əks osmos, oksidləşmə-reduksiya, həlledici ekstraksiyasının, həmçinin membranın ayrılması nəzərdə tutulmalıdır [2-3]. Bununla belə, bəzi tullantıların tərkibinə, metalların çıxarılması azaldı bilən və axıntı sularında qəbul edilməyən ağır metal konsentrasiyaları ilə nəticələnəcək orqanik, kompleksləşmə agentləri və qələvi torpaq metalları kimi maddələr daxildir. Çirkləndirici maddələr arasında kadmium, qurğuşun, civə, xrom, arsen, sink, kobalt və nikel, eləcə də mis daxildir. Əsas mühəndislik işlərində, kağız sənayesində, dəri aşılamada, petrokimyalarda, gübrələrdə, və b. çox sayda işlər vardır. Bundan əlavə onlar həmçinin insan sağlamlığına mənfi təsir göstərilir. İon mübadilə substrat və ətraf mühit arasında ionların mübadiləsi kimi müəyyən edilə bilər. Ən faydalı ion mübadiləsi reaksiyası geri çevrilir. Reaksiya tərs çevrilə bilən olduqunda, ion dəyişdirici bir neçə dəfə yenidən istifadə edilə bilər. Çoxlu sulu və üzvi məhlulda tamamilə həll olunmayan ion dəyişdirici qatranları, yüklü funksional qrupların kovalent rabitə ilə bağlandığı çarpaz rabitəli bir polimer matrisadan yaranır.

Praktik məqsədlər üçün istifadə zamanı ionit seçimində sorbentın tutumunun, seçiciliyinin və kinetik göstəricilərinin xüsusi önəmi vardır. Sorbsiya proseslərinin miqdarı əsaslandırılması üçün termodinamik parametrlərin hesablanması əsasında real mənzərənin təqdimi də xüsusilə əhəmiyyətlidir. Çoxsaylı müxtəlif obyektlərdən əlvan metalların çıxarılması və onların satış məhsulları şəklində təqdim edilməsi kimya texnologiyasının çox vacib problemlərindəndir.

Təqdim edilən araşdırmanın məqsədi Amberlite kationitlərlə Zn^{2+} , Cd^{2+} və Pb^{2+} ionlarının sorbsiyasını öyrənməklə texnoloji tələblərə cavab verən kationit təklif etmək və prosesləri xarakterizə edən parametrləri hesablamadır.

Ekspərimental hissə. Ekspərimentlər statik şəraitdə, öyrənilən ionların dəyişən qatlıqları – ionitlərin sabit kütləsi (məhlul:ionit = 100:1) nisbətində aparılmış, udulan ionların miqdarı onların başlanğıc və sorbsiyadan sonrakı qatlıqları arasındakı fərqə görə hesablanmışdır. Öyrənilən ionların miqdarı məlum metodlarla təyin edilmiş [4], kinetik təcürəbəl məhdud həcm üsulu ilə aparılmışdır [5].

Karboksil funksional qruplu Amberlite IRP-64 kationitinin quru halda dəyişmə tutumu təxminən 10 mq-ekv/q-a, Amberlite IRP-69 kationitinin dəyişmə tutumu isə 4,3 mq-ekv/q-a bərabərdir. Bu kationitin funksional qrupu



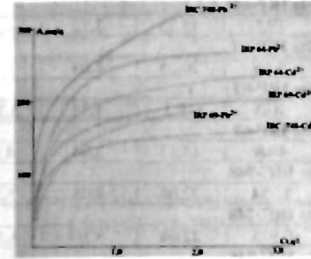
şəklində təsəvvür edilir. Amberlite IRC-748 markalı xələmələgətirici kationit isə iminodiasetat funksional qruplu 1,25 ekv/l minimal dəyişmə tutumlu kationitdir [6]. Proseslər pH = 3,5÷5,5 intervalında aparılmışdır.

Bütün hallarda izotermərin qabarıqlığı K-nın 1-dən böyük qiymətlərlə xarakterizə olunmasını təsdiq etməklə ionitlərin öyrənilən ionlara qarşı seçici olduğunu göstərir. Kationitlərin öyrənilən ionlara qarşı seçicilikləri proseslərin əvvəlində yüksək olsa da, udulmanın sonrakı mərhələlərində bərk fazada ionların mol payının yüksəlməsilə xeyli azalır. Bu, bir tərəfdən proseslərin əvvəlində ionların məhluldakı tarazlıq qatlıqlarının çox kiçik olması, digər tərəfdən isə paralel şəkildə tutumun aşağı, tarazlıq qatılığının isə yüksək qiymətlərlə artması ilə izah oluna bilər. Amberlite IRP-69-da eyni zamanda 3 sulfoqrupun vahid aktiv mərkəz kimi matrisaya birləşməsinə baxmayaraq, görünür ki, bəle qrupların sayı kifayət qədər çox deyil. d- və f-sırası metallarının ionlaşmış karboksil kationitləri ilə qarşılıqlı təsirinə təkə ion deyil, həm də koordinasiya rabitə yaratmaqla gerçəkləşməsi ilə bağlı məlumatları həm potensiometriki əyrlilərin xarakterini, həm də ionlaşmış ionogen qrupların rəqslərinin təzliklərinin sürüşməsi də təsdiq edir. Karboksil kationitlərin İQ-spektrlərindəki dəyişikliklər belə kationitlərlə bir sıra keçid metal ionlarının koordinasiya mexanizmi üzrə sorbsiyasının mümkünliyünü göstərir. Bu qeyd edilənləri təkrirlərində sulfoqruplar saxlayan qüvvətli turşu xassəli kationitlər haqda demək olmaz.

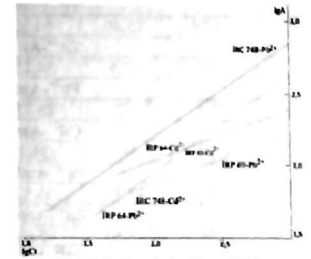
Izotermərlə qabarıq olmaqla Lenqmyür tənliyinə tabe olurlar (şəkil 1). Bunu tənliyə daxil olan K-nın geniş qatılıq intervalında sabit qiymətlərlə xarakterizə olunması təsdiq edir. İgA-İgC₁ asılılığından Freyndlix tənliyinə daxil olan parametrlər hesablanmış və uyğun tənliklər təklif edilmişdir (şəkil 2). Amberlite IRP-64-Pb²⁺ sistemi üçün bu tənlik A = 426,6·C₁^{0,67}, Amberlite IRP-64-Zn²⁺ sistemi üçün A = 169,83·C₁^{0,28}, Amberlite IRP-64-Cd²⁺ sistemi üçün A = 240·C₁^{0,53}, Amberlite IRP-69-Pb²⁺ sistemi üçün A = 200·C₁^{0,34}, Amberlite IRP-69-Zn²⁺ sistemi üçün A = 81,28·C₁^{0,45}, Amberlite IRP-69-Cd²⁺ sistemi üçün A = 182·C₁^{0,27}, Amberlite IRC-748-Pb²⁺ sistemi üçün A = 708·C₁^{0,63}, Amberlite IRC-748-Zn²⁺ sistemi üçün A = 56,25·C₁^{0,19} və Amberlite IRC-748-Cd²⁺ sistemi üçün isə A = 190,5·C₁^{0,43} şəklindədir. Lakin qeyd edilmişdir ki, göstərilən tənliklər izotermərin ancaq başlanğıc və orta hissəsini yazmaqda etibarlıdır. İzotermərin son nöqtələri Freyndlix tənliyinə tabe olmur. İonitlərin sorbsiya tutumları öyrənilən element ionları üçün də müxtəlifdir. Zn atomunda axırıncı d-orbitali tamamilə dolduğundan onun ionitə əks ionu və kompleks əmələgətirici qrupları ilə qarşılıqlı təsiri çox zəif olur. Bu isə özünü öyrənilən elementlərin konkret kationitə görə sorbsiya tutumlarında da göstərir. Maksimal sorbsiya tutumu Amberlite IRP-64 kationiti ilə Cd²⁺ ionunun sorbsiyası zamanı alınmışdır: 4,20 mq-ekv/q. Amberlite IRP-64 kationiti 10 mq-ekv/q sorbsiya tutu-

mu ilə xarakterizə olunduğundan, o digər kationitlərlə müqayisədə daha effektiv sayıla bilər.

Funksional qrupun tərkibində N atomunun olması vəziyyəti xeyli mürəkkəbləşdirir. Amberlite IRP-69 kationitinin tərkibində naftalin halqalarını birləşdirən diazoqrupunun mövcudluğu koordinasiya rabitəsinə daha çətin şəraitdə, pH-in çox kiçik qiymətlərində yaranı biləcəyini göstərir. Bu tipli, tərkibində metal saxlayan amfolitlərin İQ-spektrlərində belə rabitələri xarakterizə edən udulma zolaqları uzun dalğalı oblastlarda müşahidə olunur (220-350 sm⁻¹).



Şəkil 1. Sorbsiya izotermələri.



Şəkil 2. İg A-İg C₁ asılılığı.

Amberlite IRC-748 kationiti ilə öyrənilən ionların sorbsiyası Pb²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺ sırası ilə xarakterizə olunur. Eyni fikri Diaion CR-11 haqqında da söyləmək mümkündür.

İonit dənələrinin radiusunun kiçilməsi sorbsiyanın sürətini xeyli yüksəltməklə metal ionlarının sorbsiyasının diffuziya xarakterli olduğunu göstərir. Bütün hallarda yarımdəyişmə müddətinin $\tau_{1/2} = 0,03 \cdot r_0^2 / D_1$ azalması müşahidə edilir. Sorbsiya proseslərinin başlanğıcı üçün F-in \sqrt{t} -dən və ln(1-F)-in t-dən xətti asılılıqları öyrənilən proseslərin sürətini daxili diffuziyanın nəzarətində olduğunu göstərir. Aktivləşmə entropiyasının qiymətləri D₀ = d²(ekT/h)exp(ΔS/R), entropiya vurulmuş $-\lambda^2 \exp(\Delta S/R)$ qiymətləri isə D = e^{λ²kT/h}·exp(-E/RT) tənliklərindən hesablanmışdır [7].

Zn²⁺ ionu əsas göstəricilərinə görə Cd²⁺ ionuna yaxındır. Amberlite IRP-69 kationiti ilə kinetik göstəricilərin qənaətbəx olmaması kationit funksional qruplarının fəza vəziyyəti ilə izah olunmalıdır. Bir-birlərindən müəyyən məsafədə yerləşən sulfoqrupların sterik effekt yara da bilmək ehtimalı və diazoqrupun N atomları da müəyyən dərəcədə sterik effektin güclənməsinə mənfii təsirinə göstərə bilər. Bu səbəblərdən öyrənilən ionların Amberlite IRP-64 ilə daxili diffuziya əmsallarının qiymətləri Amberlite IRP-69 ilə alınan qiymətlərdən orta hesabla 10 dəfə böyükdür. Aktivləşmə enerjisinin kiçik qiymətləri sorbsiya prosesinin kation dəyişmənin nəzarətində olduğunu göstərir.

İonitlərin kinetik qabiliyyətini artması sorbsiyanın seçiciliyini yüksəltməklə prosesin daha effektiv getməsinə təmin edir. Entropiyanın və entropiya vurulmuş ədədi qiymətinin azalması öyrənilən sistemlərdə sorbsiyanın seçiciliyinin yüksəlməsinə şərtləndirir. İonitlərin yüksək sorbsiya tutumu, nisbətən yaxşı kinetik göstəriciləri, öyrənilən ionlara aşağı qatlıqlarında yüksək paylanma əmsalları ilə xarakterizə olunmaları (təxminən 2000 ml/q), istər hidrometallurji, istərsə də bir sıra istehsalat proseslərində bu ionların iştirak etdiyi mürəkkəb obyektlərdən onların təmizlənməsində uğurla istifadə edilə bilər.

Kationitlərlə Zn^{2+} , Cd^{2+} və Pb^{2+} ionlarının sorbsiyasını xarakterizə edən kinetik və termodinamik kəmiyyətlər ($r_0 = 0,0275$ sm)

$D_i \cdot 10^8$ sm^2/san	$D_0 \cdot 10^4$ sm^2/san	E_{akt} kC/mol	$-\Delta S^\ddagger$, $C/mol \cdot K$	$\lambda^{-1} e^{-E_{akt}/RT}$ $\times 10^{18}, sm^2$	$-\Delta H$, kC/mol	$-\Delta G$, kC/mol	K
Zn²⁺-Amberlite IRP-64							
56,5	2,05	14,60	44,30	12,1	17,62	4,42	5,95
Cd²⁺-Amberlite IRP-64							
65,4	12,4	18,70	29,33	73,4	12,85	4,11	5,25
Pb²⁺-Amberlite IRP-64							
1,16	3,29	25,40	40,36	19,5	15,75	3,72	4,5
Zn²⁺-Amberlite IRP-69							
5,3	0,62	17,5	54,25	3,66	20,25	4,08	5,2
Pb²⁺-Amberlite IRP-69							
3,2	17,3	27	26,73	10,3	12,3	4,33	5,75
Cd²⁺-Amberlite IRP-69							
3,5	6,90	24,5	34,2	40,8	14,13	3,94	4,9
Pb²⁺-Amberlite IRC-748							
2,75	0,296	17,30	60,37	1,754	22,08	4,08	5,2
Zn²⁺-Amberlite IRC-748							
3,0	0,56	15,50	65,69	0,925	22,68	3,10	3,50
Cd²⁺-Amberlite IRC-748							
1,35	2,77	24,6	41,79	16,39	14,41	1,95	2,20

ƏDƏBİYYAT

- Duffus J.H. "Heavy metals" – a meaningless term? // Pure Applied Chemistry, 2002, v. 74, pp. 793-807.
- Hubicki Z., Jakowicz A., Łodyga A. Application of the ions from waters and sewages / Adsorption and its applications in industry and environmental protection. Studies in surface science and catalysis / Ed. A. Dąbrowski. Amsterdam, New York: Elsevier, 1999.
- Dąbrowski A., Hubicki Z., Podkościelny P., Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method // Chemosphere, 2004, v. 56, pp. 91-106.
- Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. Москва: Химия, 1970, 360 с.
- Бойд Г., Адамсон А., Майерс Н. Обменная адсорбция ионов из водных растворов при помощи органических цеолитов / Хроматографический метод разделения ионов. Москва: ИЛ, 1949, с. 333-370.
- Sigma-Aldrich Ordering and Customer Service. Germany, 2003-2004, 64 p.
- Glasstone S., Laidler K., Eyring H. The Theory of Rate Processes. N.-Y. and London: Princeton University, 1941, p. 501.

СОРБЦИЯ ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИОНИТАМИ AMBERLITE IRP-64, AMBERLITE IRP-69 И AMBERLITE IRC-748

Исследована кинетика и условие равновесия сорбции ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} катионитами Amberlite сильного и слабого характера, рассчитаны термодинамические параметры процессов. Во всех случаях определено, что скорость сорбции находится под контролем внутренней диффузии, подтверждена взаимосвязь между сорбционной селективностью и кинетическими свойствами ионитов. Уменьшение энтропии и числового значения множителя энтропии непосредственно определяет повышение селективности сорбции в исследуемых системах.

Ключевые слова: иониты, равновесное состояние, сорбционные изотермы, кинетические и термодинамические параметры.

Mahnur Jafari

SORPTION OF NON-FERROUS METAL IONS BY AMBERLITE IRP-64, AMBERLITE IRP-69 AND AMBERLITE IRC-748 IONITES

The kinetics and the equilibrium condition for the sorption of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions by Amberlite cationites of strong and weak character are studied, and thermodynamic parameters of these processes are calculated. It is determined in all cases that the sorption rate is under the control of internal diffusion, the relationship between the sorption selectivity and the kinetic properties of the ion exchangers is confirmed. The decrease in entropy and entropy multiplier numerical value directly determines the increase in sorption selectivity in the systems under study.

Keywords: resins, equilibrium condition, isotherms of sorption, kinetic and thermodynamic parameters.

(Kimya üzrə elmlər doktoru Bayram Rzayev tərəfindən təqdim edilmişdir)