

UOT 544.72

AMBERLİT TIPLİ KATIONİTLƏRLƏ Cd<sup>2+</sup> İONUNUN SORBSİYASI

F.F.Heydərova, Ə.D.Abbasov

AMEA-nın Naxçıvan bölməsi Təbii Ehtiyatlar İnstitutu  
AZ 7000, Naxçıvan şəh., Heydər Əliyev pr.,35; e-mail:ada.lap.res@mail.ru

Amberlit İRP-64 və 69 markalı kationitlərlə Cd<sup>2+</sup> ionunun sorbsiyasının tarazlıq şəraiti və kinetikasi öyrənilmiş, termodinamik parametrlər hesablanmışdır. Hər iki halda sorbsiyanın sürətinin daxili diffuziyanın nəzarətində olduğu müəyyənləşdirilmiş, sorbsiyanın seçiciliyi ilə ionitlərin kinetik xüsusiyyətləri arasında qarşılıqlı əlaqə təsdiq edilmişdir. Entropiyanın və entropiya vuruğunun ədədi qiymətinin azalması öyrənilən sistemlərdə sorbsiyanın seçiciliyinin yüksəlməsini bilavasitə şərtləndirir.

**Açar sözlər:** Cd<sup>2+</sup> ionu, sorbsiya izotermləri, tarazlıq, kinetik və termodinamik parametrlər

Konkret elementə qarşı yüksək seçicilikləri ilə fərqlənən son nəsil ionitlərin nisbətən ağır metal ionlarına qarşı sorbsiya qabiliyyətləri iondəyişmə ilə yanaşı paralel şəkildə komplekslərin də əmələ gəlməsi ilə izah olunur. Konkret halda ionit seçimi həmin

ionitin metala görə seçiciliyi və tutumu ilə bərabər, həm də kinetik parametrləri ilə şərtlənir. Nəzərdə tutulan ionitlərin göstəri-lən xassələrinin Cd<sup>2+</sup>-ionu misalında öyrənilməsi məqalənin əsas məqsədidir.

## EKSPERİMENTAL HİSSƏ

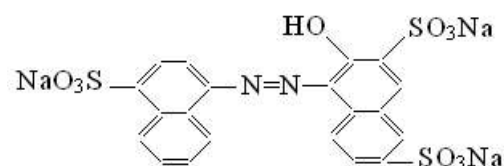
Cd<sup>2+</sup>- ionunun sorbsiyası Amberlit sinfindən zəif turşu xassəli H<sup>+</sup>-formalı Amberlit İRP-64 karboksil funksional qruplu və qüvvətli turşu xassəli Na<sup>+</sup>-formalı sulfoqruplu Amberlit İRP-69 kationitləri ilə öyrənilmişdir. İkinci kationit 0.1 N HCl ilə işlənməklə H<sup>+</sup>-formaya keçirilmiş, həmin formada da onun sorbsiya xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Eksperimentlər statik şəraitdə, Cd<sup>2+</sup>-ionunun dəyişən qatılıqları - ionitlərin sabit kütləsi (məhlul:ionit=100:1) nisbətində aparılmış, udulan Cd<sup>2+</sup>-ionunun miqdarı onun başlanğıc və sorbsiyadan sonrakı qatılıqları arasındakı fərqə görə:  $ST = V(C_o - C_t)/m$  formulu ilə hesablanmışdır. Cd<sup>2+</sup>- ionlarının miqdarı erioxrom qarası T-dən indikator kimi

istifadə etməklə kompleksometrik metodla təyin edilmişdir [1]. Kinetik təcrübələr məhdud həcm üsulu ilə aparılmış, nəticələr Q.Boyd və həmkarlarının təklif etdiyi modelle işlənmişdir [2]. Aktivləşmə enerjisinin qiymətləri termostatlaşdırılmış qablarda U-10 markalı termostatda 25-55<sup>0</sup>C intervalda aparılan təcrübələrlə müəyyənləşdirilmişdir. Pay-lanma əmsallarının qiymətləri udulan ionun bərk fazadakı qatılığının tarazlıq halındakı qatılığına nisbəti kimi hesablanmışdır. Tarazlıq sabitinin qiyməti isə ikivalentli ionun birvalentli iona dəyişməsini xarakterizə edən formulla hesablanmışdır:

$$K = C_{Me}^{-1/2} \cdot C_{H^+}^- / C_{H^+}^- \cdot C_{Me}^{1/2}$$

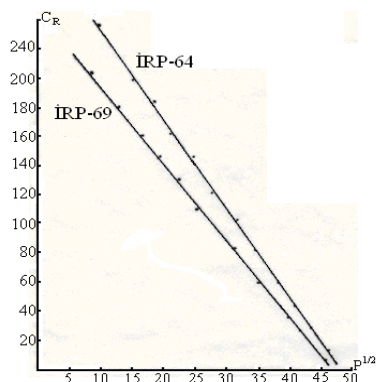
## NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Amberlit İRP-64 kationitinin quru halda dəyişmə tutumu təxminən 10 mq-ekv/q-a, Amberlit İRP-69 kationitinin dəyişmə tutumu isə 4.3 mq-ekv/q-a bərabərdir. Bu kationitin funksional qrupu

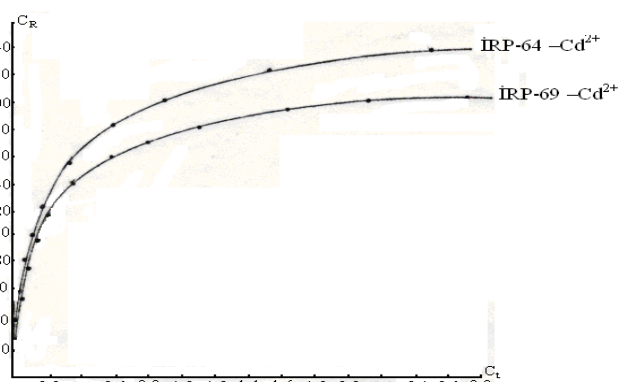


şəklində təsəvvür edilir [3]. Ədəbiyyatda ionitlərin matrisaları haqda məlumat verilmir. Hər iki ionitlə sorbsiya prosesinin  $pH=6.5$ -dən yüksək qiymətlərdə aparılmasının məqsədə uyğun olmadığı əvvəlcədən məlum olduğundan, proseslər  $pH=2.5\div 6$  intervalında aparılmışdır. Turşuluq kationitlərlə  $Cd^{2+}$ -un sorbsiyasına ciddi təsir göstərməsə də,  $pH$ -ın  $3.5-4.5$  intervalını optimal hesab etmək olar. Göstərilən intervalda  $Cd^{2+}$ -un udulması

maksimal qiymətlərlə xarakterizə olunduğundan, sonrakı bütün təcrübələr həmin turşuluqda aparılmışdır. Hər iki ionitlə müəyyən kənarçıxmalarla  $C_R$  (konkret ilkin qatılığa uyğun kationitlərin tutumu,  $mq/q$ ) -  $\sqrt{P}$  (paylanma əmsalı) asılılığı düz xətlə ifadə olunur (şəkil 1).  $C_R-C_t$  koordinatlarında sorbsiya izotermi absis oxuna nəzərən aydın ifadə olunan qabarıq əyrilər şəklindədir (şəkil 2).



Şəkil 1.  $C_R-P^{1/2}$  asılılıqları



Şəkil 2. Sorbsiya izotermi

İzotermi qabarıqlığı  $K$ -nın 1-dən böyük qiymətlərlə xarakterizə olunmasını təsdiq etməklə, ionitlərin  $Cd^{2+}$ -a qarşı seçici olduqlarını da göstərir. Kationitlərin  $Cd^{2+}$ -a qarşı seçicilikləri proseslərin əvvəlində yüksək olsa da, udulmanın sonrakı mərhələlərində bərk fazada  $Cd^{2+}$ -un mol payının yüksəlməsilə xeyli azalır. Bu bir tərəfdən proseslərin əvvəlində  $Cd^{2+}$ -un məhluldakı tarazlıq qatılığının çox kiçik olması, digər tərəfdən isə ilə paralel şəkildə tutumun aşağı, tarazlıq qatılığının isə yüksək qiymətlərlə artması ilə izah oluna bilər.  $C_R-\sqrt{P}$  asılılığından alınan maksimal sorbsiyanın qiymətləri təcrübədən alınan qiymətlərlə yaxşı uzlaşır. Amberlit İRP-64 ilə maksimal sorbsiyanın qiyməti  $236\text{ mq/q}$ -a, Amberlit İRP-69 ilə isə bu kəmiyyət  $202\text{ mq/q}$ -a bərabərdir. Amberlit İRP-64-ün dəyişmə tutumunun Amberlite İRP-69-la müqayisədə yüksək olması birincidə funksional qrupların miqdarının ikincidən çox olmasını göstərir. İkincidə eyni zamanda 3 sulfoqrupun vahid aktiv mərkəz kimi matrisaya birləşməsinə baxmayaraq, görünür ki, belə qrupların sayı

kifayət qədər çox deyil. d- və f- sırası metallarının ionlaşmış karboksil kationitləri ilə qarşılıqlı təsirinə təkcə ion deyil, həm də koordinasiya rabitə yaratmaqla gerçək-ləşməsi ilə bağlı məlumatları həm potensiometr əyrilərin xarakteri, həm də ionlaşmış ionogen qrupların rəqslərinin tezliklərinin sürüşməsi də təsdiq edir. Karboksil kationitlərin İQ-spektrlərindəki dəyişikliklər belə kationitlərlə bir sıra keçid metal ionlarının koordinasiya mexanizmi üzrə sorbsiyanın mümkünlüyünü göstərir. Metal ionlarını sorbsiya etmiş karboksil kationitlərin elektron spektrləri də polimerin ionogen qruplarının metalın daxili sferasına nüfuz etdiyini qəti şəkildə təsdiqləyir. Lakin bütün bu qeyd edilənləri tərkiblərində sulfoqruplar saxlayan qüvvətli turşu xassəli kationitlər haqda demək olmaz [4-5].

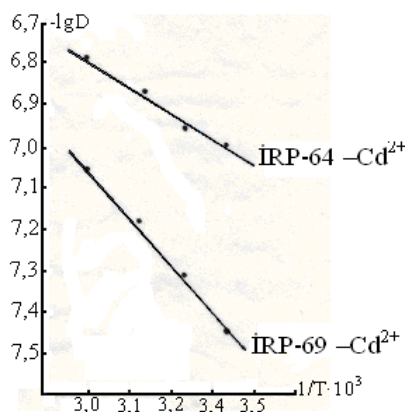
Funksional qrupun tərkibində N atomunun olması vəziyyəti xeyli mürəkkəbləşdirir. Amberlite İRP-69 kationitinin tərkibində naftalin halqalarını birləşdirən diazoqrupunun mövcudluğu koordinasiya rabitənin daha çətin şəraitdə,  $pH$ -ın çox kiçik qiymətlərində yaranma biləcəyini göstərir. Bu

tipli, tərkibində metal saxlayan amfolitlərin İQ–spektrlərində belə rabitələri xarakterizə edən udulma zolaqları uzun dalğalı sahədə müşahidə olunur (220 – 350 sm<sup>-1</sup>) [6]. Bu halda N–H, C–N, -COO<sup>-</sup> rabitələrinin valent və deformasiya rəqslərini xarakterizə edən zolaqların sürüşməsi aydın hiss edilir. Göstərilən sahədə rəqsləri son nəsil İQ–spektrometrlərdə müşahidə etmək mümkün olduğundan, hələlik buna imkanımız yoxdur.

Hər iki ionitlə Cd<sup>2+</sup> ionunun udulmasının sürətinin sorbentlərin dənələrinin ölçüsündən ciddi şəkildə asılılığı müşahidə edilmişdir. İonit dənələrinin radiusunun kiçilməsi sorbsiyanın sürətini xeyli yüksəldir. Bu işə hər iki ionitlə kinetikanın diffuziya xarakterli olduğunu göstərir. Bütün hallarda yarımdəyişmə müddətinin -  $\tau_{1/2} = 0,03 \cdot r_0^2 / D_i$  (daha dəqiq ifadə edilərsə-yarımdulma müddəti) azalması müşahidə edilir. Seçilən qatılıq intervalında sorbsiya proseslərinin başlanğıcı üçün F-in  $\sqrt{t}$ -dən və ln(1-F)-in t-

dən xətti asılılıqları öyrənilən proseslərin sürətinin daxili diffuziyanın nəzarətində olduğunu göstərir (7). Sorbsiya proseslərinin sürətinin daxili diffuziyanın nəzarətində olduğu hallar üçün Q.Boyd və həmkarlarının təklif etdiyi model keçərli olduğundan, daxili diffuziya əmsallarının qiymətləri:  $B = \pi^2 D_i / r_0^2$  formulu ilə hesablanmışdır. Bu tənlikdə B-sürət sabiti, 1/san, D<sub>i</sub>-daxili diffuziya əmsalı, sm<sup>2</sup>/san, r<sub>0</sub> – şişmiş halda ionit dənəsinin radiusudur (sm). Eyni radiuslu – 0.0275 sm sorbent nümunələrindən istifadə edilmiş, bu məqsədlə şişmiş sorbent kütləsi standart ölçülü ələklərdən ələnmiş və diametri 0.055 sm-lik ələkdən keçən nümunələr təcrübələrdə istifadə edilmişdir.

Öyrənilən sistemlərdə temperaturun yüksəlməsinin sorbsiyanın sürətinə müsbət təsiri aktivləşmə enerjisinin hesablanması ilə təsdiq edilmişdir. Aktivləşmə enerjisi lgD<sub>i</sub> ilə 1/T xətti asılılığından Arrenius tənliyinə görə:  $D_i = D_0 \exp(-E_a/RT)$  hesablanmışdır (şəkil 3).



Şəkil 3. Kationitlərlə Cd<sup>2+</sup> ionunun sorbsiyasına temperaturun təsiri

Aktivləşmə entropiyasının qiymətləri D.Barrer və həmkarlarının təklif etdiyi tənliklə [8]  
 $D_0 = d^2 (ekT/h) \exp(\Delta S/R)$ ,

entropiya vuruğunun -  $\lambda^2 \exp(\Delta S/R)$  qiyməti isə  $D = e \lambda^2 kT/h \cdot [\exp(\Delta S/R) \cdot \exp(-E/RT)]$  tənliyindən hesablanmışdır [9].

Amberlit İRP 64 və Amberlit İRP 69 ionitləri ilə Cd<sup>2+</sup> ionlarının sorbsiyasını xarakterizə edən tarazlıq, kinetik və termodinamik kəmiyyətlər

TK	D <sub>i</sub> · 10 <sup>7</sup> sm <sup>2</sup> /san	B · 10 <sup>3</sup> 1/san	D <sub>0</sub> · 10 <sup>4</sup> sm <sup>2</sup> /san	E <sub>akt</sub> KC/mol	ΔS*, C/mol · K	λ <sup>2</sup> e <sup>ΔS/R</sup> 10 <sup>-17</sup> , sm <sup>2</sup>	ΔH, KC/mol	ΔG, KC/mol	K
Amberlit İRP 64 – Cd <sup>2+</sup>									
298	0.90	1.17	0.702	16.5	-53.20	0.415	-22.17	-6.32	12.81
308	1.117	1.456							
318	1.368	1.783							
328	1.6546	2.157							
Amberlit İRP 69 – Cd <sup>2+</sup>									

298	0.35	0.456	6.90	24.5	-34.20	4.080	-15.49	-5.30	8.50
308	0.4825	0.629							
318	0.6518	0.849							
328	0.8646	1.127							

Aktivləşmə enerjisinin kiçik qiymətləri sorbsiya prosesinin kation dəyişmənin nəzarətində olduğunu göstərir. Cədvəldən görüldüyü kimi, nəzərdən keçirilən temperatur intervalında proseslər ekzotermikdir. Birbaşa mikrokalorimetrik ölçmələrdən entalpiya üçün alınmış qiymətlər Vant-Hoff izobarından alınan qiymətlərlə tutuşdurulduqda 5-6%-lik xəta ilə nəticələrin uyğunluğu müəyyənləşdirilmişdir:  $\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$

Beləliklə, sorbsiyanın seçiciliyi ilə ionitin kinetik xüsusiyyətləri arasında qarşılıqlı əlaqə təsdiq edilmişdir. İonitin kinetik

qabiliyyətinin artması sorbsiyanın seçiciliyini yüksəltməklə prosesin daha effektiv getməsinə təmin edir. Entropiyanın və entropiya vuruğunun ədədi qiymətinin azalması öyrənilən sistemlərdə sorbsiyanın seçiciliyinin yüksəlməsini şərtləndirir. İonitlərin yüksək sorbsiya tutumu, nisbətən yaxşı kinetik göstəriciləri, Cd<sup>2+</sup> ionlarının aşağı qatılıqlarında yüksək paylanma əmsalları ilə xarakterizə olunmaları (təxminən 2000 ml/q), istər hidrometallurji, istərsə də bir sıra istehsalat proseslərində Cd<sup>2+</sup>-un iştirak etdiyi mürəkkəb obyektlərdən onun təmizlənməsində uğurla istifadə edilə bilər.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360 с.
2. Бойд Г., Адамсон А., Майерс Н. Обменная адсорбция ионов из водных растворов при помощи органических цеолитов. / Хроматографический метод разделения ионов. М.: ИЛ. 1949. С. 333-370.
3. Sigma-Aldrich Ordering and Customer Service. Germany. 2003-2004. p.64.
4. Меквабишвили Т.В. И др. // Координац. химия. 1976. т. 2. №3. С. 382-385.
5. Ласкорин Б.Н. и др. – В кн.: Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука. 1968. С. 146-150.
6. Угрянская В.А., Завьялова Т.А., Чикин Г.А. Исследование ионообменных материалов методом ИК-спектроскопии. // Ж. прикл. спектроскопии. 1981. т. 38. №5. С. 866-872.
7. Иониты в химической технологии. / Под ред. Б.П.Никольского и П.Г.Романкова. Ленинград: Химия. 1982. 416 с.
8. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Ленинград: Химия. 1960. 336 с.
9. Glasstone S., Laidler K., Eyring H. The Theory of Rate Processes. N. Y. and London. 1941. Princeton University. p.501.

#### СОРБЦИЯ ИОНОВ Cd<sup>2+</sup> КАТИОНИТАМИ ТИПА АМБЕРЛИТ

Ф.Ф.Гейдарова, А.Д.Аббасов

*Изучены условия и кинетика равновесной сорбции ионов Cd<sup>2+</sup> катионитами типа Амберлит IPR-64 и 69. Установлена зависимость скорости сорбции ионов Cd<sup>2+</sup> от размера зерен катионитов. С уменьшением размера зерен скорость адсорбции увеличивается, что указывает на диффузионный характер процесса. Вычислены термодинамические параметры адсорбции.*

**Ключевые слова:** Cd<sup>2+</sup>-ионы, катионит, изотермы сорбции, кинетические и термодинамические параметры

*THE SORPTION OF  $\text{Cd}^{2+}$  IONS BY RESINS TYPE AMBERLITE**F.F.Heydarova, A.D.Abbasov*

*The equilibria conditions of sorption  $\text{Cd}^{2+}$  ions by resins Amberlite İRP 64 and 69 has been studied. Dependence of the rate of sorption of  $\text{Cd}^{2+}$  ions upon size of cationic grains has been established. As size of grains drops, the rate of adsorption rises, this is indicative of the diffusion nature of the process. Thermodynamic parameters of adsorption have been calculated.*

**Keywords:**  *$\text{Cd}^{2+}$  - ions, isotherms of sorption, equilibrium, kinetic and thermodynamic values.*

*Redaksiyaya daxil olub 21.04.2012*