

UOT 543.54:544.72

MAHNUR CƏFƏRLİ

Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ VE Pb²⁺ İONLARININ DUOLİTE C 467 SORBENTİ İLƏ SORBSİYASININ TARAZLIĞI, KİNETİKASI VƏ TERMODİNAMİKASI

Bu araşdırmada sorbsiya və infraqırmızı (IQ) spektral məlumatlara əsaslanaraq sorbsiya mexanizmi, tarazlıq şəraiti və ionların makroməsaməli amino-fosfonik funksional (-CH₂-NH-CH₂-PO (ONa)₂) qruplu Duolite C 467 ionit tərəfindən sorbsiya kinetikasi əsasında sonuclar alda edildi, kinetik və termodinamik kəmiyyətlər hesablandı. Seçilən konsentrasiyalardakı proseslərin kinetikasının daxili diffuziya nəzarəti altında olması qeyd edilmişdir. Sorbsiya izotermiləri qurulmuş və əlaqədar tənliklər təklif olunmuşdur. Bütün hallarda seçicilik istilik ayrılması və entropiyanın azalması ilə entalpiya amili tərəfindən idarə olunur. Sorbsiyanın aktivləşmə enerjisi, sərbəst enerji, aktivləşmə entropiyası və diffuziya əmsalları kimi parametrlərin dəyişməsi müxtəlif amillərə görə dəyişir. Termodinamik parametrlərin hesablanmasında ionit fazasının ideallığı müəyyən edilmiş, başqa sözlə, sorbsiya olunmuş ionların ionit fazasında fəallıq əmsalları nəzərə alınmamışdır.

Açar sözlər: *ionit, ion dəyişmə, Zn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ və Pb²⁺ ionları, sorbsiya izotermiləri, Lenqmyür və Freyndlix modelləri, kinetik və termodinamik parametrlər.*

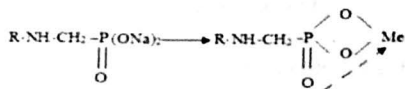
Giriş. Zəhərli metallar ilə ətraf mühitin çirklənməsi hərbi, sənaye və kənd təsərrüfatı prosesləri və tullantıların xaric edilməsi vasitəsilə global şəkildə baş verir [1]. Ətrafa buraxılan və ya nəql edilən metallar transformasiya uğrayaraq ətraf mühitə, ictimai sağlamlığa və iqtisadiyyata təsir edə bilər. Yüksək qatılıqlarda ağır metalların çıxarılması üçün istifadə edilən metodlar arasında, çöküntü-filtrasiya, ion mübadiləsi və s. nəzərdə tutulmalıdır. Bununla belə, bəzi tullantıların tərkibinə, metalların çıxarılması azalda bilən və axıntı sulandıran qəbul edilməyən ağır metal konsentrasiyaları ilə ətilənənəcək orqanik, kompleksləşmə agentləri və qəlavə torpaq metalları kimi maddələr daxildir. Əsasən mühəndislik işlərində, kağız sənayesində, dəri aşılamada, petrokimyalarda və b. çox sayıda işlər vardır.

Təqdim edilən araşdırmanın məqsədi Duolite C 467 kationitilə Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ və Pb²⁺ ionlarının sorbsiyasını öyrənməklə texnoloji tələblərə cavab verən kationit təklif etmək və prosesləri xarakterizə edən parametrləri hesablamaqdır.

Eksperimental hissə. İon dəyişmə substrat və ətraf mühit arasında ionların mübadiləsi kimi müəyyən edilə bilər. Ən faydalı ion mübadiləsi reaksiyası geri çevrilir. Reaksiya tərs çevrilə bilən olduğunda, ion dəyişdirici bir neçə dəfə yenidən istifadə edilə bilər. Ümumiyyətlə, sorbentlər fiziki deqradasiyaya qarşı durmaq üçün sferik, uzanan və gərgin sərbəst formada istehsal olunur. Onlar yüksək temperaturda sabitdir və geniş pH diapazonunda tətbiq olunur. Çoxlu sulu və üzvi məhlulda tamamilə həllolunmayan ion dəyişdirici qatranları, yüklü funksional qrupların kovalent rabitə ilə bağlandığı çarpaz rabitəli bir polimer matrisadan yaranır.

Duolite C467 ion dəyişdirici fosfonik (-PO₃H₂) funksional qrupa malikdir. Bu qrup təbiətdə turşudur və məhluldan digər kationlar üçün H⁺ və ya Na⁺ ionlarının dəyişməsilə dissosiasiya edir. Funksional qrupların mənfi yükü əks ionlar adlanan ekvivalent sayda hərəkət edən kationlarla

əvəzlənir. İonit ionları, məhlulun ionit fazasıyla təmas halında olması səbəbiylə digər ionlarla dəyişdirilə bilər [2].



Kataloq məlumatlarına görə ionitin 1 litrinin kütləsi 740 q-dır. Regenerasiyası 1-2 N xlorid turşusu ilə həyata keçirilir. Na-formaya keçirmək üçün 1-2 N NaOH məhlulundan istifadə olunur. H-Na keçidi dönər olduğundan 11%-lik dönərlük qeyd olunmuşdur. İonitin optimal turşuluq rejimi pH=1-10, ümumi tutumu 3,5 q Ekv/q göstərilir. İonit dənələrinin ölçüsü 16-50 meş, maksimal temperatur həddi 65°C-dir. Xelatəmələgətirici ionitlər üçün deprotonlaşmış forma koordinasiya-fəal olduğundan, onların sənayedə buraxılan formasından (Duolite C-467 – Na⁺) istifadə olunmaqla, proseslər statik şəraitdə, otaq temperaturunda, ionit:məhlul = 1:100 nisbətində, metal ionlarının 0,5-5,0 gMe·L⁻¹ qatılığında aparılmışdır. Məhlulların pH qiymətləri isə Akvilon pH-metr pH 430-la ölçülmüşdür. Turşuluğun optimal sorbsiya səviyyəsi, pH = 4,5-5,5 intervalında müşahidə olunmuşdur.

Öyrənilən ionların məhluldakı və sorbsiyadan sonrakı qalıq qatılıqları kompleksometrik metodla piridil-azo-naftol-PAN (Cu²⁺), erioxrom qarası T (Zn²⁺ və Cd²⁺) və ksilenol narsincısından (Pb²⁺) istifadə etməklə təyin edilmişdir [3]. Öyrənilən ionların tarazlıq məhlullarında qalıq miqdarları Thermo Scientific iCE 3500 markalı atom-absorbsion spektrometrində təyin edilmişdir. Sorbsiya olunan Zn(II), Cu(II), Cd(II) və Pb(II) ionlarının miqdarı A, (mq/q), A = (C₀ - Ct)V/m (1) tənliyindən hesablanmışdır.

Proseslərin kinetikasi "məhdud həcm" usulu ilə 1,0 qMe/l başlanğıc qatılıqlı məhlullarla öyrənilmiş, effektiv diffuziya əmsallarının qiymətləri Q.Boyd və həmkarlarının təklif etdiyi tənlikdən hesablanmışdır [4]. Kinetik təcrübələrdən effektiv diffuziya əmsallarının qiymətlərini hesablamaq üçün Q.Boyd və həmkarlarının təklif etdikləri tənlikdən istifadə edilmişdir.

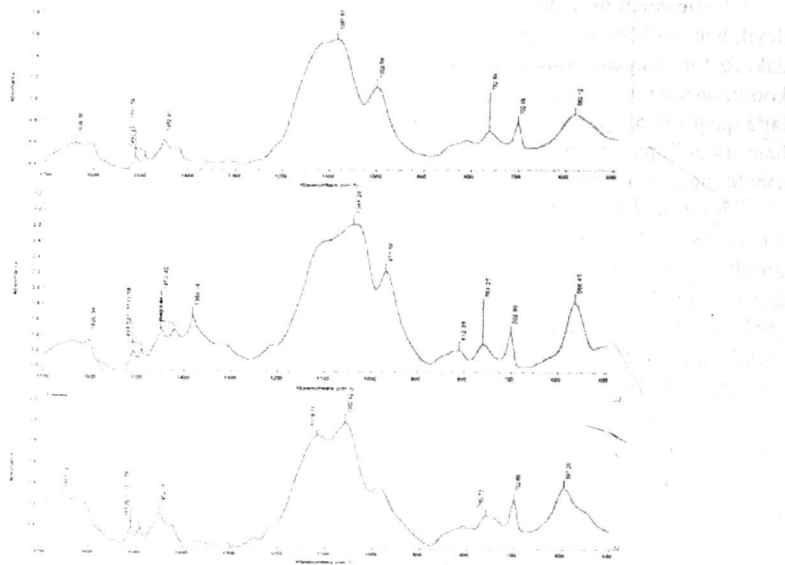
$$F = Q_t / Q_{\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2 t}{r_0^2}\right) \quad (2)$$

burada F-ionların dəyişmə dərəcəsi; Q_t və Q_∞-sorbsiya olunan ionun t zamanına (analiz üçün nümunənin götürüldüyü, san.) və tarazlığın yarandığı zamana uyğun miqdarını göstərir. Bt aşağıdakı kimi müəyyən edilir: Bt = D_iπ²t/r₀² (3) Bt ölçüsüz parametrlər və ya Furiyenin homoxronluq ölçüsü adlandırılmışdır. Effektiv diffuziya əmsallarının qiymətləri bu formulda hesablanmışdır: (4). r - şişmiş ionit dənəsinin sm-lə orta radiusunu göstərir. Effektiv aktivləşmə enerjisinin qiymətləri - E_{akt} isə effektiv diffuziya əmsallarının qiymətlərinin temperaturdan lnD-(1/T)·10³ qrafiki asılılığına əsasən Arrhenius tənliyindən hesablanmışdır: D = D₀exp(-E_{akt}/RT) (5). Aktivləşmə entropiyası (ΔS*) qiymətləri R.M.Barber və həmkarlarının təklif etdikləri tənlikdən hesablanmışdır [5]: D₀ = d²(ekT/h) · exp(ΔS*/R) (6). Bu tənlikdəki d - diffuziyada ionun sıçrayış məsafəsi (bu kəmiyyət 0,5 nm qəbul edilir), k - Boltzman sabiti, h - Plank sabiti, T - mütləq temperatur, R isə universal qaz sabitidir. Entropiya vuruğu λ²·exp(ΔS/R) - S.Qleston və həmkarlarının təklif etdiyi formul ilə hesablanmışdır [6]: D = eλ²·kT/h·exp(ΔS*/R)·exp(-E_{akt}/RT) (7).

Nəticələrin müzakirəsi. Fosfat kation dəyişdiriciləri metal ionlarını təkcə ion dəyişmə ilə deyil, həm də kompleksləşmə ilə də sorbsiya edə bilər. Elektron sıxlığının artdığı P = O qrupundakı fosfor oksigenin varlığı, Duolite C467 fosfat ionitinin boş orbitallara sahib metal ionları ilə koordinasiya rabitəsi yaratmaq qabiliyyətini müəyyənləşdirir. İonitlərin boş orbitalları olan ionlarla qarşılıqlı əlaqəsinin koordinasiya qabiliyyəti, yalnız funksional qrupun quruluşundan deyil, həm də polimer zənciri boyunca makromolekulyar karkasın quruluşundan asılıdır. Seçililiyin səbəbi metal ionlarının ionogen qruplarla qarşılıqlı təsirdən komplekslərin əmələ gəlməsidir.

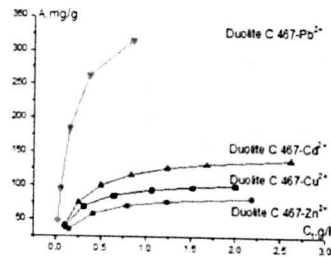
İonit iki mərhələdə dissosiasiya edir, görünən dissosiasiya sabitlərinin qiymətləri pK1 = 3,6 və pK2 = 8,8-dir (α = 0,5 üçün hesablanmışdır). Duolite C467-nin udma tutumu ionogen qrupların vəziyyətindən, ion dəyişdiricinin formasından (H⁺, Na⁺) və tarazlıq məhlulun pH-dan asılıdır. Tam ionlaşmış bir ion dəyişdiricinin maksimum udma qabiliyyətidir (pH > 3). Bu şərtlərdə Me²⁺ ionlarının udulması təkcə iona görə deyil, həm də koordinasiya bağlı səbəbindən meydana gəlir. Bunu Cu²⁺ və Pb²⁺ ionları ilə doymuş bir ion dəyişdiricinin İQ spektrləri sübut edir. İQ spektrləri 400-1800 sm⁻¹ aralığında Nicolet İS-10 markalı spektrometrində qeydə alındı. İstifadə olunmuş Cu²⁺ və Pb²⁺ ionları olan bir ion dəyişdiricinin nümunələri KBr-lə preslənərək həb formasında hazırlanmışdır.

Duolite C467: amino-fosfon funksional qruplu bu ionitinin əsas udulma zolaqları bunlardır: 597,29; 702,66; 760,73; 982,66; 1060,42; 1118,71; 1452,18; 1493,26; 1511,58; 1657,12 sm⁻¹. Spektrdəki 702,66 sm⁻¹ və 760,73 sm⁻¹ oblastlarındakı zolaqlar iki əvəzlənmiş benzol halqasının C-H fraqmentlərinin müstəvidən kənar deformasiya rəqslərini; 982,66 sm⁻¹-P-OH qruplarının asimmetrik və simmetrik rəqslərini, OH-qruplarının deformasiya rəqslərini xarakterizə edirlər. 1060,42 sm⁻¹-də müşahidə olunan zolaq R-PO₂(OH) qruplarının rəqslərini, 1118,71 sm⁻¹-hidrogen rabitəsi ilə əlaqəli fosfat turşu qalığında P = O qruplarının valent rəqslərini, 1452,18 sm⁻¹- benzol halqasının C=C rabitəsinin rəqslərini və -CH₂- qruplarının C-H fraqmentlərinin deformasiya rəqslərini, 1493,26 və 1511,58 sm⁻¹-benzol halqasının valent rəqslərini, 1657,12 sm⁻¹-su molekulunun OH qrupunun deformasiya rəqslərini xarakterizə edirlər. Ədəbiyyata görə [7], fosforil qrupunun sürüşmə tezliyi 950-1200 sm⁻¹ bölgəsindədir. Na-formalı ion dəyişdiricinin spektrləri R-PO₃²⁻ ionunun xarakterli udma zolaqlarında müşahidə olunur. Na formalı ion dəyişdiricinin spektrində ionunun xarakterik udma zolaqları müşahidə olunur. İstifadə olunmuş metal ionları olan bir ion dəyişdiricinin spektri R-PO₃²⁻-nin simmetrik və asimmetrik dalğalarını xarakterizə edən 1087.67 və 1041.29 sm⁻¹ udma zolaqlarının meydana çıxması ilə ilk ion dəyişdiricinin spektrindən fərqlənir. 950-1150 sm⁻¹ bölgədəki geniş bir zolağın əvəzinə, maksimum 970-980 sm⁻¹ dar bir zolaq və 1118.71-1060.42 sm⁻¹ bölgəsində geniş bir zolaq görünür. İon dəyişdiricinin Cu və Pb formalarının spektrində fosforil qrupu 1060,42 sm⁻¹-dən 1087.67 sm⁻¹ (mis forması) və 1041.29 sm⁻¹-ə qədər dəyişir. 1118.71 sm⁻¹ nisbətində udma zolağı yox olur, mis və qurğuşun formalarını meydana gətirir, 1002.58 və 971.50 sm⁻¹ bölgələrində ionit nümunələrində yeni udma zolaqları meydana gəlir. Spektrdəki bu dəyişikliklər mis və qurğuşun ionları və sorbentin ion qrupları arasında güclü koordinasiya rabitəsinin yaranmasını göstərir (şəkil 1).



Şəkil 1. Duolite C467-nin (1) sorbsiya sonrası mis (2), qurğuşun (3) ionlarının İQ spektrləri.

Öyrəndiyimiz bütün hallar üçün sorbsiya izotermi qurulmuş, təcrübədən alınan qiymətlər əsasında nəzərdən keçirilən modellərə (Lenqmyür və Freyndlix) daxil olan parametrlər hesablanmışdır. Təcrübə materialları müəyyən kənaraxımlarla Lenqmyür tənliyi ilə kifayət qədər dəqiqliklə ifadə edilir. Lenqmyür tənliyi, bərk səthin homogen enerjili olan məhdud sayda eyni bölgəni təmin edir və bərk səth doyma səviyyəsinə çatdıqda monomolekulyar təbəqə meydana gəldiyi baş verir. Freyndlix izotermi bir empirik tənlikdir. Freyndlix tənliyi, sorbsiya ayrılmasının başlanğıc hissələrini ödəyə bilər: (0,25-1,50 qMe/l). İonlarla sorbsiya izotermi doyma bölgəsi, görünüşə görə ion dəyişdiricinin funksional qruplarının doyğunluğundan dolayı daha yüksək kation konsentrasiyalına doğru əyilir (şəkil 2).



Şəkil 2. Duolite C 467 ilə Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ və Cd²⁺ ionlarının sorbsiya izotermi.

Sorbsiya izotermi konveks hissələri Lenqmyür tənliyindən $A=A_{\max} \cdot K \cdot C_t / 1 + K \cdot C_t$ istifadə edərək xətti bir formaya keçirilir: $1/A = 1/A_{\max} + 1/A_{\max} \cdot K \cdot C_t$. İon kationlarının udulması $C_t/A - C_t$ koordinatlarında ($R^2 = 0.97-0.98$) yüksək korrelyasiya əmsali ilə xətti olaraq ifadə edilir. Bu, əsillikdən maksimum udma dəyərini – A_{\max} və dəyişmə sabit K dəyərini etibarlı şəkildə hesablamağa imkan verir. Pb²⁺ ionları Duolite C 467 ionit tərəfindən yaxşı udulan ionlara aiddir. Duolite C 467 ioniti məhlulun kiçik qatlıqlarında Pb²⁺ ionlarının 90%-dən çoxunu udur. Duolite C-467 üçün: Pb > Cu > Zn > Cd seçicilik sırası müəyyən edilmiş, amino-fosfon qruplu poliamfolit, öyrənilən ionlar üçün ən effektiv sorbent olduğu müəyyən edilmişdir. Təcrübə materialları göstərir ki, proseslərin mənbəyi Lengmyür tənliyinin dəqiqliyi müəyyən kənaraxımlarla ifadə edilə bilər. Freyndlix tənliyi – $x/m = a \cdot C_e^n$ daxil olan a və n $\lg x/m - \lg C_t$ də qrafikdən asılıdır. Qrafik əsillikdə ordinat oxundan kəsilən parçanın uzunluğu a -nın, düz xəttin absis oxu ilə əmələ gətirdiyi bucağın tangensini isə n -in qiymətini verir.

$$Pb^{2+}: A = 370,6(6,65 \pm 0,06)C_t / 1 + (6,65 \pm 0,06) C_t; \quad A = 660,7 \cdot C_t^{0,7}$$

$$Cu^{2+}: A = 109,6(5,60 \pm 0,05)C_t / 1 + (5,60 \pm 0,05) C_t; \quad A = 95,5 \cdot C_t^{0,27}$$

$$Zn^{2+}: A = 90,2(4,51 \pm 0,04)C_t / 1 + (4,51 \pm 0,04) C_t; \quad A = 81,3 \cdot C_t^{0,62}$$

$$Cd^{2+}: A = 152(3,87 \pm 0,04)C_t / 1 + (3,87 \pm 0,04) C_t; \quad A = 125,9 \cdot C_t^{0,37}$$

Proseslərin kinetikasının öyrənilməsi göstərir ki, sorbsiya tarazlığı bütün hallarda 2,5-3 saat ərzində baş verir. Təcrübədə sərhədlənmə mərhələsini təyin etmək üçün “Kinetik yaddaş”, başqa sözlə, arakəsmə metodundan istifadə edilmişdir. Arakəsmədən sonra bütün hallarda, sorbsiya sürətinin ilkin sürətlə müqayisədə artması proseslərin daxili diffuziyanın nəzarəti altında olduğunu təsdiqləyir. Doyma dərəcəsi F -in $t^{1/2}$ -dən əsilliyinin 0,4-0,5 qiymətlərinə qədər koordinat başlanğıcından çıxan düz xətlə ifadə olunması və Bio kriterisinin mütləq qiymətləri üçün hesablanan kəmiyyətlər ($Bi > 50$) öyrənilən proseslərin daxili diffuziyanın nəzarətində olduğunu təsdiq edir [8]. Bütün nəticələr standart metodlara uyğun olaraq statistik təhlil edildi. Üç paralel eksperiment üçün təcrübə xətası 5%-dən çox olmamışdır. Temperatur artdıqca, ion dəyişdiricinin məhlul ilə təmasda olan ilk dəqiqədə sorbsiya sürəti kəskin şəkildə artır və sonra bir tarazlıq halı yarananaq tədricən azalır. İonların optimal pH sorbsiyası zamanı daxili diffuziya əmsalının ən yüksək dəyəri Pb²⁺ ionları ilə həyata keçirilir. Buna görə, ion dəyişdiricinin fosfat qrupları ilə qurğuşun ionları arasında daha güclü koordinasiya qarşılıqlı əlaqəsinin olduğunu güman etmək olar. Aktivləşmə enerjisi üçün hesablanmış qiymətlər nə qədər yüksəkdirsə, paralel olaraq temperatur dəyişikliyi və sorbsiya sürəti də daha intensiv dəyişir. $t_{1/2} = r_0^2 / D_i \cdot \pi^2$ formulundan Duolite C467 ioniti ilə Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ və Pb²⁺-ionlarının sorbsiyasının yarımdəyişmə müddətləri, ionit partiküllərinin ölçüləri HITACHI TM 3000 elektron mikroskopu ilə müəyyən edilmiş və ölçmələr 0.0315 sm diametrlilik hissəciklər tərəfindən hesablanmış, uyğun olaraq dəqiqə ilə göstərilən qiymətlər əldə edilmişdir. Temperaturun 25°C-dən 55°C-ə yüksəlməsilə proseslərin sürəti təxminən 1,5-2,5 dəfə artır.

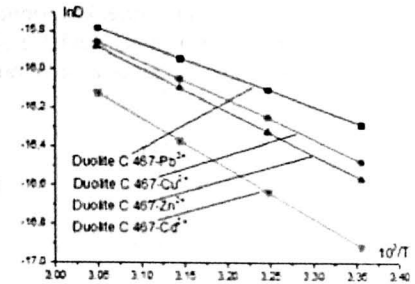
Cədvəl
Öyrənilən ionitlərlə Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ və Pb²⁺ - ionlarının sorbsiyasının kinetik və termodinamik parametrləri

| D ₁ ·10 ⁻⁴ sm ² /san | D ₀ ·10 ⁻³ sm ² /san | E _{akt.} , kJ/mol | -ΔS*, C/mol.K | -ΔH ⁰ , kJ/mol | -ΔG ⁰ , kJ/mol | K | t _{1/2} , dəq | entropiya vuruğu 10 ⁻¹⁷ sm ² |
|--|--|-------------------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|------|---------------------------|---|
| Duolite C-467-Pb²⁺ | | | | | | | | |
| 0,85 | 0,197 | 13,50 | 44,64 | 17,86 | 4,55 | 6,29 | 23,96 | 1,169 |
| Duolite C-467-Cu²⁺ | | | | | | | | |
| 0,70 | 0,616 | 16,80 | 73,44 | 25,24 | 3,36 | 3,88 | 26,20 | 0,365 |
| Duolite C-467-Zn²⁺ | | | | | | | | |
| 0,64 | 0,012 | 18,50 | 68,48 | 22,82 | 2,41 | 2,65 | 37,27 | 0,006 |
| Duolite C-467-Cd²⁺ | | | | | | | | |
| 0,45 | 0,0275 | 21,60 | 61,00 | 20,81 | 2,64 | 2,90 | 19,73 | 0,0246 |

Termodinamik parametrlərin hesablanmasında ionit fazasının ideallığı qəbul edilmiş, başqa sözlə, sorbsiya olunmuş ionların ionit fazasında fəallıq əmsalları nəzərə alınmamışdır. Duolite C467 ilə metal ionların sorbsiyasında, əvvəldə verilən sxemdən də görüldüyü kimi iki Na⁺ ionu bir metal ionu ilə əvəzləndiyindən bərabər valentli ionların dəyişməsində tarazlıq sabitinin hesablandığı formoldan: $K_{exc.} = A^2 / (A_{max} \cdot m - A)(C_0 \cdot V - A)$ istifadə olunmuşdur [9]. K dəyərləri sorbsiya izotermi haqqında xüsusi məlumat tərtib edərkən sərbəst enerji dəyərləri $\Delta G = -RT \ln K$ -dan hesablamaq üçün istifadə edilmişdir. Cədvəldə verilmiş K üçün dəyər, öyrənilən ionların ilkin konsentrasiyalarının vahid bərabər olmasıdır. Aşağı başlanğıc qatılıqlarda K-nin qiymətləri daha kiçik və yuxarı qatılıqlarda isə daha yüksəkdir. Şübhəsiz ki, bu, həmin konsentrasiyalarda termodinamik parametrlər üçün müxtəlif miqdarların alınması ilə nəticələnir.

Tədqiq olunan proseslərin istilik parametri olaraq entalpiya dəyişməsi seçildi, eksperimental ölçmələr diferensial termal mikro kalorimetr MID 200 markasından istifadə edərək birbaşa kalorimetrik üsulla aparıldı. Sistemin entalpiyasındakı dəyişikliklər hər vəziyyətdə 298 K-də öyrənildi və nəticələr 1 mol olaraq qiymətləndirildi. Bütün hallarda ionların udulması istiliyin ayrılması ilə müşayiət olunur ($\Delta H < 0$). Sorbsiya seçiciliyinin artması ilə entropiyanın azalması arasındakı əlaqə öyrəndiyimiz bütün sistemlərdə doğrudur. Duolite C-467 ilə entropiya vuruğunun daha kiçik qiymətlər alması, sorbsiya tarazlığının sürətli yaranması, onun matrisinin makroməsəməli olması, nisbətən böyük sorbsiya tutumu ilə əlaqədardır. Nəticələr yüksək sürətlə və seçiciliklə gedən sorbsiya prosesləri üçün termodinamik kəmiyyətlərin minimal qiymətlərlə xarakterizə olunması gerçəkliyini təsdiq edir. Bu mənzərə qrafik asılılığından daha aydın görünür (şəkil 4).

Aktivləşmə enerjisi üçün hesabladığımız qiymətlər daxili diffuziya sahəsində gedən ion dəyişmə prosesləri üçün xarakterikdir. Ionitlərin ionlarla dolmasına paralel istilik axını intensivliyinin azalması, fikrimizcə, sorbsiya olunan ionların ionit dənələrinin daxilində diffuziyaları zamanı əlavə enerji sərfi ilə bağlıdır. Bütün hallarda sərbəst enerjinin mənfi qiymətləri – $\Delta G < 0$ proseslərin otaq temperaturunda özbaşına getməsinə şərtləndirir. Ən mühüm nəticə seçiciliyin yüksəlməsi ilə entropiyanın ədədi qiymətlərinin azalması və sistemin daha nizamlı vəziyyətə can atması faktıdır.



Şəkil 4. Duolite C-467 ioniti ilə öyrənilən ionların sorbsiyasının temperatur asılılığı.

Duolite C467 kationiti ilə Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ və Pb²⁺ ionlarının sorbsiyasının tarazlıq şəraiti öyrənilmiş, sorbsiya izotermi qurulmuş və izotermi əsasən başlanğıc hissələrinin Lenqmyür və Freyndlix tənliklərinə tabe olduqları hesablamalarla təsdiq edilmişdir. İonit nümunələrinin IQ spektrləri çəkilmiş, Cu²⁺ və Pb²⁺ ionları ilə işlənmiş Duolite C467 ionitinin IQ spektrindəki fosforil qruplarının 1060.42 sm⁻¹-indəki sorbsiya bölgələri 1087.67 (Cu²⁺-form) və 1041.29 sm⁻¹ (Pb²⁺-form)-ya keçmişdir. Spektrdəki bu dəyişikliklər ionogen qrupların sorbsiyası, mis və qurğuşun ionları arasındakı rəqabətin yaranmasını təsdiqləyir. Duolite C467-nin kinetik baxımdan daha effektiv sorbent olduğu göstərilmişdir. Öyrənilən sorbent Pb (II) ionunu digər ionlara nisbətən daha çox udduğu göstərilmişdir. Proseslərin sürətinin daxili diffuziyanın nəzarətində olduğu müəyyənləşdirilmiş, istiliyin ayrılması, entropiyanın azalması ilə seçiciliyin entalpiya amili ilə idarə olunduğu göstərilmişdir. Tədqiq olunan ion dəyişdiricidən metal ionlarının turşu sənaye axıntılardan çıxarılmasında istifadə edilə bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. J.H.Duffus "Heavy metals" – a meaningless term? *Pure Applied Chemistry*, 2002, vol. 74, pp. 793-807.
2. Chromatography. Products for analysis and purification. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, 2003-2004, 453.
3. Shvartsenbakh G., Flashka G. Compleximetric titration. 1970, 562 p. (in Russian).
4. Boyd G.E, Adamson AW, Myers L.S. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics 1. *Journal of the American Chemical Society*. 1947 Nov; 69 (11): 2836-48. DOI:10.1021/ja01203a066.
5. Barrer R.M, Bartholomew R.F., Rees L.V.C. Ion exchange in porous crystals part I. Self- and exchange diffusion of ions in chabazites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1963 Jan; 24(1):51-62. DOI:10.1016/0022-3697(63)90041-6.
6. Glasstone S., Laidler K., Eyring H. *The Theory of Rate Processes*, 1941, 501 p.
7. Nakomoto K. IR-spectrums and CD (combinational dispersion)-spectrums of inorganic and coordination combinations. Moscow: World, 1991. 536 p. (in Russian)(Book with editor).

8. Yu. A. Zolotov, G. I. Tsizin, E. I. Morosanova, S. G. Dmitrienko. Sorption preconcentration of trace components for chemical analysis / Russian Chemical Reviews, 2005, vol. 74, p. 41-66
9. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980, с. 143.

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

Mahnur Jafarli

**SORPTION EQUILIBRIUM, KINETICS AND THERMODYNAMICS OF
Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ And Pb²⁺ + IONS WITH DUOLITE C 467 SORBENT**

In this study, based on sorption and infrared (IR) spectral data, the sorption mechanism, the equilibrium conditions, and of ions macromolecular amino-phosphonic functional (-CH₂-NH-CH₂-PO (ONa)₂) group Duolite C 467 ionite, was obtained results based on the sorption kinetics, with the kinetic and thermodynamic values were calculated. It has been suggested that the kinetics of the processes in the selected concentrates are under internal diffusion. Sorption isotherms have been established and related equations have been proposed. In all cases, the selectivity is controlled by enthalpy factor with heat dissipation and a decrease in entropy. Variation of parameters such as sorption activation energy, free energy, activation entropy, and diffusion coefficients varies by different factors. In the calculation of thermodynamic parameters, the ionic phase ideal is established, in other words, the activity coefficients in the ionite phase of the sorption ions are not considered.

Keywords: Resin, ion exchange, Zn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions, sorption isotherms, Langmuir and Freundlich models, kinetic and thermodynamic parameters.

Махнур Джафарли

**РАВНОВЕСИЕ, КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ИОНОВ
Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ И Pb²⁺ С СОРБЕНТОМ DUOLITE C 467**

В этом исследовании были получены результаты, основанные на сорбцию и инфракрасные спектральные информации (ИК) механизм сорбции, условия равновесия и ионитом С467 на основе кинетики сорбции, вычислены кинетические и термодинамические величины. Отмечалось, что кинетика процессов в выбранных концентрациях находится под внутренним контролем диффузии. Установлены сорбционные изотермы и предложены связанные уравнения. Во всех случаях селективность контролируется фактором энтальпии с выделением тепла и снижением энтропии. Изменение параметров, таких как энергия активации сорбции, свободная энергия, энтропия активации и коэффициент

ELMI ƏSƏRLƏR • SCIENTIFIC WORKS • НАУЧНЫЕ ТРУДЫ

диффузии, варьируется в зависимости от различных факторов. При расчете термодинамических параметров была определена идеальность фазы ионита, другими словами, не учитывались коэффициенты активности сорбированных ионов в фазе ионита.

Ключевые слова: ионит, ионный обмен, ионы Zn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ и Pb²⁺, изотермы сорбции, модели Ленгмюра и Фрейндлиха, кинетические и термодинамические параметры.

(Kimya üzrə elmlər doktoru Bayram Rzayev tərəfindən təqdim edilmişdir)

Daxilolma tarixi:

İlkin variant 14.10.2019

Son variant 18.12.2019

ELMI ƏSƏRLƏR • SCIENTIFIC WORKS • НАУЧНЫЕ ТРУДЫ