



УДК 544-971; 669.85/.86

Термодинамическая модель ионообменных процессов на примере сорбции церия из сложносолевых растворов

О.В.ЧЕРЕМИСИНА¹, Й.ШЕНК², Е.А.ЧЕРЕМИСИНА³, М.А.ПОНОМАРЕВА¹

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Горный университет Леобена, Леобен, Австрия

³ K1-Met GmbH, Линц, Австрия

Сложный гетерогенный процесс ионного обмена может быть описан уравнением изотермы-изобары химической реакции, определяющей дифференциальное сродство процесса и его следствия – закона действующих масс. В сферу ионного обмена включаются процессы, сопровождающиеся изменением заряда ионов и функциональных групп вследствие перехода ионной связи в ковалентную. Поэтому уравнения изотермы ионного обмена для этих процессов должны отличаться от известных стехиометрических уравнений, но могут быть получены классическими методами изучения ионообменных равновесий. В работе предложена новая термодинамическая модель, основанная на линеаризации закона действующих масс, модифицированного для уравнения ионного обмена, использование которой позволяет установить стехиометрию ионного обмена и формы сорбируемых ионов твердой фазой ионообменных смол, а также рассчитать значения констант и энергий Гиббса ионообменных процессов. Проведен сравнительный анализ моделей термодинамического описания сорбции церия в виде анионного комплекса с трилоном Б из сложносолевого раствора с ионной силой 1 моль/кг (NaNO_3) при $\text{pH} = 3$ и температуре 298 К на экспериментальном образце слабоосновного анионита Cybber EV009. Получена экспериментальная изотерма сорбции. Расчеты термодинамических параметров проводились с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина – Радушкевича, Темкина и Флори – Хаггинса и термодинамической модели линеаризованного закона действующих масс, разработанной авторами. Рассчитанные значения константы и энергии Гиббса ионообменного равновесия $K = 9,0 \pm 0,5$ и $\Delta_r G_{298}^0 = -5,54 \pm 0,27$ кДж/моль характеризуют протекание сорбционного поглощения ЭДТАцеррат-ионов ионообменной смолой. Установлена форма сорбированного иона в слое Штерна – Гельмгольца CeTg^- и значение полной емкости анионита EV009 для ЭДТАцеррат-ионов $\Gamma_\infty = 2,0 \pm 0,1$ моль/кг.

Ключевые слова: термодинамика сорбции и ионного обмена; константа и энергия Гиббса ионообменного равновесия; термодинамические модели Ленгмюра; Фрейндлиха; Дубинина – Радушкевича; Темкина; Флори – Хаггинса; церий; ЭДТАцеррат-ионы

Благодарность. Работа выполнена в рамках проекта № 19-19-00377 «Технологические основы извлечения и селекции стратегически значимых редкоземельных элементов из продуктов апатитового производства» от 22.04.2019, поддержанного РФФИ в конкурсе 2019 года «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами».

Как цитировать эту статью: Термодинамическая модель ионообменных процессов на примере сорбции церия из сложносолевых растворов / О.В.Черемисина, Й.Шенк, Е.А.Черемисина, М.А.Пономарева // Записки Горного института. 2019. Т. 237. С. 307-316. DOI 10.31897/PMI.2019.3.307

Введение. Современные сорбционные процессы являются доминирующими в технологиях получения ценных компонентов из различного вида сырья и широко применяются в металлургии, химической промышленности, медицине и экологии.

В гидрометаллургии сорбция применяется практически во всех технологиях извлечения металлов из объектов сложного состава и отделения их от сопутствующих веществ, содержание которых несоизмеримо выше концентрации извлекаемых компонентов.

Для использования сорбционных установок в технологических схемах предварительно проводится расчет, на основании результатов которого подбираются параметры работы сорбционных систем. В первую очередь проводят лабораторные исследования с целью получения термодинамических данных, необходимых для проведения расчета параметров экспериментальных установок. Важную роль играет выбор сорбентов, селективных для концентрирования веществ, обоснованием которого являются экспериментально определенные величины предельной сорбции и полной емкости сорбента, а также констант и энергий Гиббса ионообменных процессов.

Чаще всего для получения термодинамических характеристик проводят обработку экспериментальных данных [2], используя в основном уравнения для построения изотерм сорбции – уравнение Генри при низких концентрациях, уравнения Фрейндлиха для средних концентраций компонентов и Ленгмюра для широкого диапазона концентраций [5]. Для расчета параметров ионообменных процессов, численно равных значениям соответствующих коэффициентов в приведенных уравнениях, проводится графический анализ с построением изотерм сорбции в следующих координатах:



- для уравнения Генри $\Gamma = f(c)$;
- для уравнения Фрейндлиха $\lg \Gamma = f(\lg c)$;
- для уравнения Ленгмюра $c/\Gamma = f(c)$,

где Γ – величина сорбции, моль/кг (экв/кг); c – значение равновесной концентрации, моль/л (экв/л).

Для описания сорбционных равновесий используются различные модели расчета в зависимости от технических характеристик сорбента, например, таких как пористость. При адсорбции на гладких макропористых сорбентах можно использовать универсальную термодинамическую модель О.Г.Ларионова и метод, основанный на уравнении Арановича – Толмачева. При расчете равновесий с использованием микропористых сорбентов, в основном для поглощения паров на углях, применяются уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина – Радушкевича и Дубинина – Астахова, а также уравнение Толмачева – Арановича [6].

В работе [19] изучена адсорбция тербия композиционными материалами на основе поли(гидроксиэтилметакрилат) гидроксиапатита, который модифицировали фитиновой кислотой. Основными композиционными сорбентами были поли(гидроксиэтилметакрилат) гидроксиапатит (П(ГЭМК-ГАП)) и поли(гидроксиэтилметакрилат) гидроксиапатит, модифицированный фитиновой кислотой (П(ГЭМК-ГАП)-фит).

В работе определялась зависимость сорбционной емкости использованных композитов от pH и температуры. Авторами сделаны выводы, что в диапазоне pH = 1-5 значения емкости составили 0,41-0,44 моль/кг для П(ГЭМК-ГАП) и 0,34-0,52 моль/кг для П(ГЭМК-ГАП)-фит. Положительное изменение энтальпии и энтропии ($\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$) для П(ГЭМК-ГАП) и П(ГЭМК-ГАП)-фит указывает на эндотермический процесс сорбции на поверхности твердой фазы. Полученное авторами отрицательное изменение энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) доказывает самопроизвольность процесса сорбции, причем значение энергии Гиббса для П(ГЭМК-ГАП) меньше, чем для П(ГЭМК-ГАП)-фит.

Термодинамические расчеты проводились с использованием моделей изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радушкевича:

$$Q = \frac{K_L X_L C_e}{1 + K_L C_e};$$

$$Q = X_F C_e^\beta;$$

$$Q = X_{D-R} e^{-K_{D-R} \varepsilon^2},$$

где Q – сорбционная емкость, моль/кг; K_L – константа равновесия Ленгмюра, л/моль; X_L – значение сорбции для модели Ленгмюра, моль/кг; C_e – равновесная концентрация Tb³⁺, моль/л; X_F – константа равновесия Фрейндлиха; β – эмпирическая константа Фрейндлиха; K_{D-R} – константа равновесия Дубинина – Радушкевича; ε – константа Дубинина – Радушкевича, моль²/кДж; X_{D-R} – значение сорбции для модели Дубинина – Радушкевича, моль/кг;

Согласно полученным авторами термодинамическим данным, эндотермический сорбционный процесс сопровождается увеличением энтропийного фактора, что обуславливает самопроизвольный характер процесса ($\Delta G < 0$). Дополнительно были установлены возможность повторного использования сорбента (до 5 раз) и отсутствие влияния ионной силы на сорбцию тербия.

Аналогичные модели на основе уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радушкевича были использованы для описания и расчета термодинамических характеристик сорбционного разделения радиоактивных элементов урана и тория в виде ионов UO₂²⁺ и Th⁴⁺ в водных растворах на композиционном материале – поли(гидроксиэтилметакрилат)гидроксиапатите (П(ГЭМК-ГАП)) в работе [18].

Проведение термодинамического описания изотерм сорбции европия на основе линейной формы уравнения изотермы Ленгмюра

$$\frac{C}{E} = \frac{1}{K_{\text{обм}} E_0} + \frac{C_0}{E_0}$$



позволило авторам работы [20] выявить предельный коэффициент распределения $K_d^{\max} = 2,55 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$; максимальную обменную емкость $E^{\max} = 249,0 \text{ мг/г}$, или 73 мг/см^3 и константу ионного обмена $K_{\text{обм}} = 8,7$ европия на катионите S-957.

Авторами исследовано влияние pH раствора в присутствии однозарядного иона на коэффициент распределения европия на катионите S-957 и сделан вывод об уменьшении K_d^{Eu} с увеличением pH раствора кислоты. Значения коэффициента распределения $K_d^{\text{Eu}} = 7 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$ в интервале концентраций HNO_3 $0,001 \div 0,2 \text{ М}$. Для оценки влияния однозарядного иона сорбцию проводили в растворе NaNO_3 разной концентрации $0,4 \div 2,5 \text{ М}$ при значениях pH исходного раствора 2,5 и 0,9. При обоих значениях pH наблюдалось уменьшение K_d^{Eu} с увеличением концентрации нитрата натрия. Значение $K_d^{\text{Eu}} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$ при $\text{pH} = 2,5$ и концентрации NaNO_3 $0,4 \text{ М}$ и $K_d^{\text{Eu}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$ при $\text{pH} = 0,9$ при той же концентрации нитрата натрия.

При проведении эксперимента в динамических условиях из растворов NaNO_3 и HNO_3 было отмечено негативное влияние иона натрия и водорода на сорбцию европия. При концентрации HNO_3 $0,006 \text{ М}$ ($\text{pH} = 2,2$) в присутствии NaNO_3 $0,5 \text{ М}$ наблюдалось уменьшение значения полной обменной емкости (ПДОЕ) с 65 до 55 мг/см^3 , а при сорбции из растворов концентрации HNO_3 $0,2 \text{ М}$ в присутствии NaNO_3 $0,3 \text{ М}$ ПДОЕ изменялось с 40 до 33 мг/см^3 .

Таким образом, авторами установлен конкурирующий сорбционный эффект однозарядных ионов натрия и гидроксония, понижающий степень извлечения европия в твердую фазу ионообменной смолы.

В работе [7] проведено описание ионообменного равновесия с использованием линейных форм уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха и эмпирического уравнения Редлиха – Петерсона, которое является обобщающим для стандартных изотерм сорбции. По данным уравнениям были рассчитаны значения константы ионного обмена $K = 159 \pm 25$, энергии Гиббса $\Delta_r G_{298} = -12,6 \pm 0,5 \text{ кДж/мол}$ и определена емкость анионита D-403 ($1,05 \text{ экв/кг}$), удовлетворительно сопоставимая со значением полной емкости анионообменной смолы по сертификату $1,22 \text{ экв/кг}$.

С использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина авторами работы [3] изучен процесс сорбции на катионите КУ-2х8 гидроксида железа (III) и ионов меди (II). Однако наиболее точное термодинамическое описание было получено при использовании уравнения Ленгмюра: полученные значения предельной адсорбции и константы адсорбционного равновесия составили $1,85 \text{ ммоль/г}$ и $19,73 \text{ л/ммоль}$ соответственно.

Разнообразные термодинамические модели: Ленгмюра; Фрейндлиха; Дубинина – Радушкевича; Темкина; Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ); Флори – Хиггинка; Гаркина – Джура; Френкеля – Хелси – Хилла были использованы авторами работы [8] для описания процесса сорбции ионов железа (III), модифицированной жомом сахарной свеклы, являющейся микрокристаллической целлюлозой. Наиболее подходящей моделью для описания исследуемой системы, по мнению авторов, является уравнение Дубинина – Радушкевича, с использованием которого рассчитанные значения максимальной сорбции и энергии Гиббса составили $1,21 \text{ мг/дм}^3$ и $8,22 \text{ кДж/моль}$ соответственно.

Критический анализ различных сорбционных моделей, относящихся к двух- и трехпараметровым моделям, проведен авторами работы [15]. К двухпараметровым изотермам отнесены модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина – Радушкевича, Темкина, Флори – Хаггинса и Хилла; к трехпараметровым изотермам Редлиха – Петерсона, Сипса, Тофа, Кoble – Корригана, Кхана, Радке – Праузнис. Авторы считают, что наиболее достоверными термодинамическими моделями являются модели сорбционного процесса, имеющие линейную форму.

Для определения механизма сорбции в работе [1] рекомендуется модель Дубинина – Радушкевича, в которой используется параметр энергии сорбции, определяющий характер физической или химической сорбции. Авторами изучалась сорбция фтора на активированном оксиде алюминия из водных растворов и проводилось термодинамическое описание процесса, в том числе по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Редлиха – Петерсона. Достоверной моделью, описывающей ионообменный характер сорбционного процесса фторид-ионов на поверхности оксида алю-



миния, по мнению авторов, является модель Фрейндлиха. Таким образом, для термодинамического описания ионообменного процесса авторами позиционируется использование двух сорбционных уравнений.

Несмотря на использование различных термодинамических моделей для описания сорбционных равновесий, важно учитывать особенности изучаемых процессов в каждом конкретном случае (например, модель Ленгмюра описывает теорию мономолекулярной адсорбции). Сорбция происходит не на всей поверхности сорбента, а на активных центрах, которые способны взаимодействовать только с одной молекулой или ионом адсорбата, и этот процесс является обратимым и равновесным. Модель предполагает равномерную энергию адсорбции на поверхности и отсутствие переноса адсорбата в плоскости поверхности [11, 12].

Обзор литературы показывает, что модель адсорбции Ленгмюра дает количественную характеристику адсорбции при низких и высоких концентрациях поглощаемого вещества.

В отличие от уравнения изотермы Фрейндлиха все величины, входящие в уравнение Ленгмюра, имеют определенный физический смысл и вполне обоснованы теоретически.

Определенным тождеством модели Ленгмюра является модель Фрейндлиха, также описывающая мономолекулярную сорбцию с учетом неоднородности поверхности, которая характеризуется наличием неодинаковых адсорбционных центров, обладающих различным сродством к адсорбируемому веществу [10, 14]. Эмпирическое уравнение изотермы Фрейндлиха обычно используют для средних заполнений поверхности адсорбента.

Модель Дубинина – Радушкевича применяется для выражения механизма сорбции с распределением энергии Гаусса по гетерогенной поверхности, что помогает установить физический или химический характер адсорбции. Она является более общей по отношению к модели Ленгмюра, так как не предполагает гомогенности поверхности и постоянства адсорбционного потенциала [9, 16].

Адсорбент-адсорбатные взаимодействия учитываются в модели Темкина, допускающей, что теплота (функция температуры) адсорбции всех молекул в слое будет линейно уменьшаться по мере заполнения слоя [16]. Однако данную модель невозможно использовать при чрезвычайно низких или высоких значениях концентраций.

Модель Флори – Хаггинса сформулирована на основе избыточной энергии Гиббса. В теории Флори – Хаггинса предполагается, что раствор является регулярным, а звенья цепей распределены равномерно по всему объему, поэтому теория применима лишь к умеренно концентрированным или полуразбавленным растворам. Модель изотермы определяет степень покрытия поверхности адсорбента адсорбатом, что может осуществляться в спонтанном характере процесса сорбции [13, 17].

Постановка проблемы. Анализ литературных источников показал, что в настоящее время имеется несколько математических моделей термодинамического описания процессов сорбции. В каждом частном случае необходимо учитывать несколько параметров: пористость сорбента, концентрацию растворов, динамический режим и т.д. Таким образом, создание новой термодинамической модели для описания процессов сорбции, подходящей для любой концентрационной системы, является актуальным.

В работе проведен сравнительный анализ математических моделей с двумя параметрами для термодинамического описания процесса сорбции церия в виде комплексов с Трилоном Б из сложносолевых сред на анионите EV009 и предложена новая термодинамическая модель сорбционного равновесия, позволяющая установить стехиометрию ионного обмена и формы сорбированных ионов в слое Штерна – Гельмгольца твердой фазы ионообменной смолы.

Методология. В работе использовался экспериментальный образец анионита Cybber EV009 производства НВК «Синтез» (Санкт-Петербург). Анионит Cybber EV009 – это слабоосновный макропористый анионит с дивинилбензолстирольной матрицей (ДВБ-стирол), устойчив к окислению и высокому давлению. Макропористая структура поглощает крупные органические молекулы, которые легко удаляются при регенерации. Активной функциональной группой является третичный амин.



Ионообменная смола разработана для очистки высоковалентных металлов и ионов переходных элементов. Основные физико-химические свойства анионита Cybber EV009:

Полимерная структура	Макропористый полистирол
Внешний вид	От молочно-белого до желтого цвета
Ионная форма	Свободное основание
Общая обменная емкость, экв/мл	≥ 2,0
Влажность, %	55-65
Насыпная плотность, г/мл	0,68-0,78
Истинная плотность, г/мл	1,04-1,10
Размер частиц, мм	(0,315-1,25 мм) ≥ 95
Коэффициент однородности	≤ 1,6
Сферичность	≥ 95
Переход из ОНГ → СГ, %	≤ 25
Максимальная рабочая температура, °С	60
Рабочий диапазон рН	1-9

Перед использованием анионит переводили в нитратную форму.

Процесс сорбции изучали в статических условиях методом переменных концентраций при соотношении жидкой и твердой фазы 1:5 (4 см³ анионита:20 мл раствора), температуре 298 К и постоянной ионной силе 1 моль/кг (NaNO₃). Анионные комплексы церия с трилоном Б (ЭДТА-церрат-ионы) получали при смешивании в точном соотношении 1:1 по стехиометрии реакции $H_2Tr^{2-} + Ce^{3+} \leftrightarrow [CeTr]^{-} + 2H^{+}$ раствора нитрата церия и трилона Б.

Раствор с анионитом приводили в равновесие при постоянном перемешивании в течение 5-6 ч. Концентрацию церия в пробах до и после проведения сорбции определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо (III) и рентгенофлуорисцентным методом на приборе Epsilon 3 производства «PANalytical».

Результаты эксперимента. Экспериментальные данные по сорбции ЭДТАцеррат-ионов (исходные и равновесные концентрации, значение сорбции, ионной силы и коэффициенты активности) представлены в табл.1. Значение сорбции рассчитывали по формуле

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_{\infty})V}{m},$$

где C_0 и C_{∞} – исходные и равновесные концентрации комплексных ионов в растворе, моль/кг; V – объем (20 см³); m – масса сухого анионита, г.

Таблица 1

Экспериментальные данные сорбции ЭДТАцеррат-ионов на анионите EV009 в нитратной форме, рН = 3

C_0 , ммоль/кг	C_{∞} , ммоль/кг	Γ , моль/кг	$[NO_3^-]$, моль/кг	I , моль/кг	γ_{NaNO_3}	$\gamma_{CH_3COONa}^*$
79,7	53,4	0,1822	1,2675	1,2675	0,5384	0,8239
66,0	41,6	0,1686	1,2235	1,2235	0,5388	0,8128
53,5	32,5	0,1453	1,1797	1,1797	0,5396	0,8040
35,5	21,9	0,0943	1,1188	1,1188	0,5404	0,7935
24,0	14,7	0,0645	1,0817	1,0817	0,5408	0,7882
8,80	5,50	0,0230	1,0300	1,0300	0,5415	0,7829
7,30	4,60	0,0187	1,0247	1,0247	0,5416	0,7825

* Среднеионные коэффициенты активности для соединения NaCeTr принимали равными для CH₃COONa при данной ионной силе [3].

Изотерма сорбции приведена на рис.1.

Среднеионные коэффициенты активности определяли используя наиболее достоверное математическое описание из справочных данных в силу основной зависимости коэффициентов активности от заряда ионов и ионной силы раствора, и слабой зависимости от индивидуальной

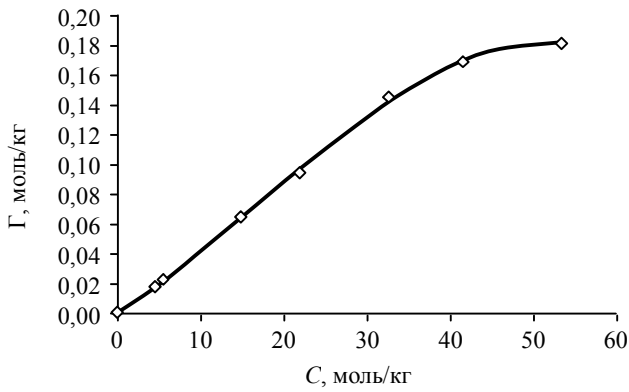
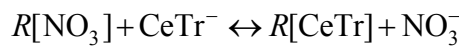


Рис. 1. Изотерма сорбции анионных комплексов церия с трилоном Б на анионите EV009 при pH = 3

природы аниона, в том числе комплексного иона. Комплексные ионы не проявляют каких-либо особенностей в поведении коэффициентов активности по сравнению с простыми электролитами [4].

Авторами настоящей работы разработана термодинамическая модель описания сорбционного равновесия, основанная на линеаризации уравнения закона действующих масс (ЛЗДМ). Модифицированная линейная форма уравнения позволяет использовать его для описания ионообменных равновесий.

Для реакции ионного обмена



выражение закона действующих масс имеет следующую форму:

$$K = \frac{\Gamma_{CeTr^-} a_{NO_3^-}}{\Gamma_{NO_3^-} a_{CeTr^-}} = \frac{\Gamma_{CeTr^-} [NO_3^-] \gamma_{NO_3^-}}{\Gamma_{NO_3^-} [CeTr^-] \gamma_{CeTr^-}},$$

где K – константа ионообменного равновесия; Γ_{CeTr^-} , $\Gamma_{NO_3^-}$ – значение концентрации ионов в твердой фазе анионита, моль/кг; $a_{NO_3^-}$, a_{CeTr^-} – активности нитрат- и ЭТАцеррат-ионов, моль/кг; $[NO_3^-]$, $[CeTr^-]$ – концентрации нитрат- и ЭТАцеррат-ионов, моль/кг; $\gamma_{NO_3^-}$, γ_{CeTr^-} – коэффициенты активности нитрат- и ЭТАцеррат-ионов.

Математические преобразования значений сорбции ЭТАцеррат-ионов через величину предельной сорбции Γ_∞ и коэффициенты активности индивидуальных ионов – через среднеионные коэффициенты активности соответствующих электролитов γ_\pm :

$$\Gamma_\infty = \Gamma_{NO_3^-} + \Gamma_{CeTr^-} \Rightarrow \Gamma_{NO_3^-} = \Gamma_\infty - \Gamma_{CeTr^-};$$

$$\gamma_{\pm NaNO_3} = \sqrt{\gamma_{Na^+} \gamma_{NO_3^-}} \Rightarrow \gamma_{NO_3^-} = \frac{\gamma_{\pm NaNO_3}^2}{\gamma_{Na^+}};$$

$$\gamma_{\pm NaCeTr} = \sqrt{\gamma_{Na^+} \gamma_{CeTr^-}} \Rightarrow \gamma_{CeTr^-} = \frac{\gamma_{\pm NaCeTr}^2}{\gamma_{Na^+}}$$

позволили получить уравнение

$$\Gamma_{CeTr^-} = \frac{K \Gamma_\infty [CeTr^-] \gamma_{\pm NaCeTr}^2}{[NO_3^-] \gamma_{\pm NaNO_3}^2 + K [CeTr^-] \gamma_{\pm NaCeTr}^2},$$

линейная форма которого имеет вид

$$\frac{1}{\Gamma_{CeTr^-}} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{[NO_3^-] \gamma_{\pm NaNO_3}^2}{K \Gamma_\infty [CeTr^-] \gamma_{\pm NaCeTr}^2}.$$

Координатами для построения линейной формы изотермы сорбции являются концентрационная абсцисса $f(c) = \frac{C_{NO_3^-} \cdot \gamma_{\pm NaNO_3}^2}{C_\infty \cdot \gamma_{\pm NaCeTr}^2}$ и ордината обратной сорбции $1/\Gamma$.



Нелинейные и линейные формы сорбционных уравнений моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина – Радушкевича, Темкина, Флори – Хаггинса, а также координаты графических зависимостей в сравнении с модифицированным авторами уравнением закона действующих масс для описания ионообменных равновесий на примере сорбции ЭДТАцеррат-ионов на анионите EV009 при pH = 3, T = 298 K, представлены в табл.2.

Таблица 2

Термодинамические модели сорбционных равновесий [15]

Модель	Нелинейная форма	Линейная форма	Координаты	Параметры уравнения
Ленгмюра	$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_L C_{\infty}}{1 + K_L C_{\infty}}$	$\frac{C_{\infty}}{\Gamma} = \frac{C_{\infty}}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K_L}$	$\frac{C_{\infty}}{\Gamma} = f(C_{\infty})$	K_L, Γ_{∞}
Фрейндлиха	$\Gamma = K_F C_{\infty}^{1/\Gamma_{\infty}}$	$\log \Gamma = \log K_F + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \log C_{\infty}$	$\log \Gamma = f(\log C_{\infty})$	K_F, Γ_{∞}
Дубинина – Радушкевича	$\Gamma = \Gamma_{\infty} e^{-K_{D-R} \varepsilon^2}$	$\ln \Gamma = \ln \Gamma_{\infty} - K_{D-R} \varepsilon^2$	$\ln \Gamma = f(\varepsilon^2)$	K_{D-R}, Γ_{∞}
Темкина	$\Gamma = \frac{RT}{K_T} \ln \Gamma_{\infty} C_{\infty}$	$\Gamma = \frac{RT}{K_T} \ln \Gamma_{\infty} + \frac{RT}{K_T} \ln C_{\infty}$	$\Gamma = f(\ln C_{\infty})$	K_T, Γ_{∞}
Флори – Хаггинса	$\frac{\theta}{C_{\infty}} = K_{F-H} (1 - \theta)^{\Gamma_{\infty}}$	$\log \left(\frac{\theta}{C_{\infty}} \right) = \log K_{F-H} + \Gamma_{\infty} \log(1 - \theta)$	$\log \left(\frac{\theta}{C_{\infty}} \right) = f(\log(1 - \theta))$	K_{F-H}, Γ_{∞}
Модифицированное уравнение ионного обмена (ЛЗДМ)	$\Gamma = \frac{K_{ЛЗДМ} \Gamma_{\infty} C_{\infty} \gamma_{\pm NaCeTr}^2}{C_{NO_3} \gamma_{\pm NaNO_3}^2 + K_{ЛЗДМ} C_{\infty} \gamma_{\pm NaCeTr}^2}$	$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{K_{ЛЗДМ} \Gamma_{\infty}} \frac{C_{NO_3} \gamma_{\pm NaNO_3}^2}{C_{\infty} \gamma_{\pm NaCeTr}^2}$	$\frac{1}{\Gamma} = f(C)$	$K_{ЛЗДМ}, \Gamma_{\infty}$

Примечания: 1. ε – константа Дубинина – Радушкевича, $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{\infty}} \right)$. 2. θ – степень покрытия поверхности, $\theta = \Gamma/\Gamma_{\max}$, Γ_{\max} – максимальная адсорбция, для анионита EV009 $\Gamma_{\max} = 2$ экв/кг. 3. C_{NO_3} – концентрация нитрат-ионов, в форме которых находится анионит, моль/кг. 4. $\gamma_{\pm NaNO_3}$, $\gamma_{\pm NaCeTr}$ – среднеионные коэффициенты активности электролита, обеспечивающие солевой фон (ионную силу) раствора.

По данным уравнениям термодинамических моделей (табл.2) построены линейные формы изотермы сорбции ЭДТАцеррат-иона на анионите EV009 в нитратной форме при температуре 298 K и pH = 3, которые представлены на рис.2. Расчет величин предельной сорбции и констант ионообменного равновесия проводили с применением двухпараметровых моделей: Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина – Радушкевича, Темкина, Флори – Хаггинса.

Линейные уравнения с двумя переменными имеют вид $y = kx + b$. По значениям коэффициентов k и b можно рассчитать основные термодинамические параметры сорбционного равновесия с участием нитрат- и ЭДТАцеррат-ионов:

- для модели Ленгмюра: $\Gamma_{\infty} = \frac{1}{k}$ и $K_L = \frac{1}{b\Gamma_{\infty}}$;
- для модели Фрейндлиха: $\Gamma_{\infty} = \frac{1}{k}$ и $K_F = 10^b$;
- для модели Дубинина – Радушкевича: $\Gamma_{\infty} = e^b$ и $K_{D-R} = -k$;
- для модели Темкина: $\Gamma_{\infty} = e^{\frac{RTb}{K_T}}$ и $K_T = \frac{RT}{k}$;
- для модели Флори – Хаггинса: $\Gamma_{\infty} = k$ и $K_{F-H} = 10^b$;
- для модели ЛЗДМ: $\Gamma_{\infty} = \frac{1}{b}$ и $K_{ЛЗДМ} = \frac{1}{k\Gamma_{\infty}}$.

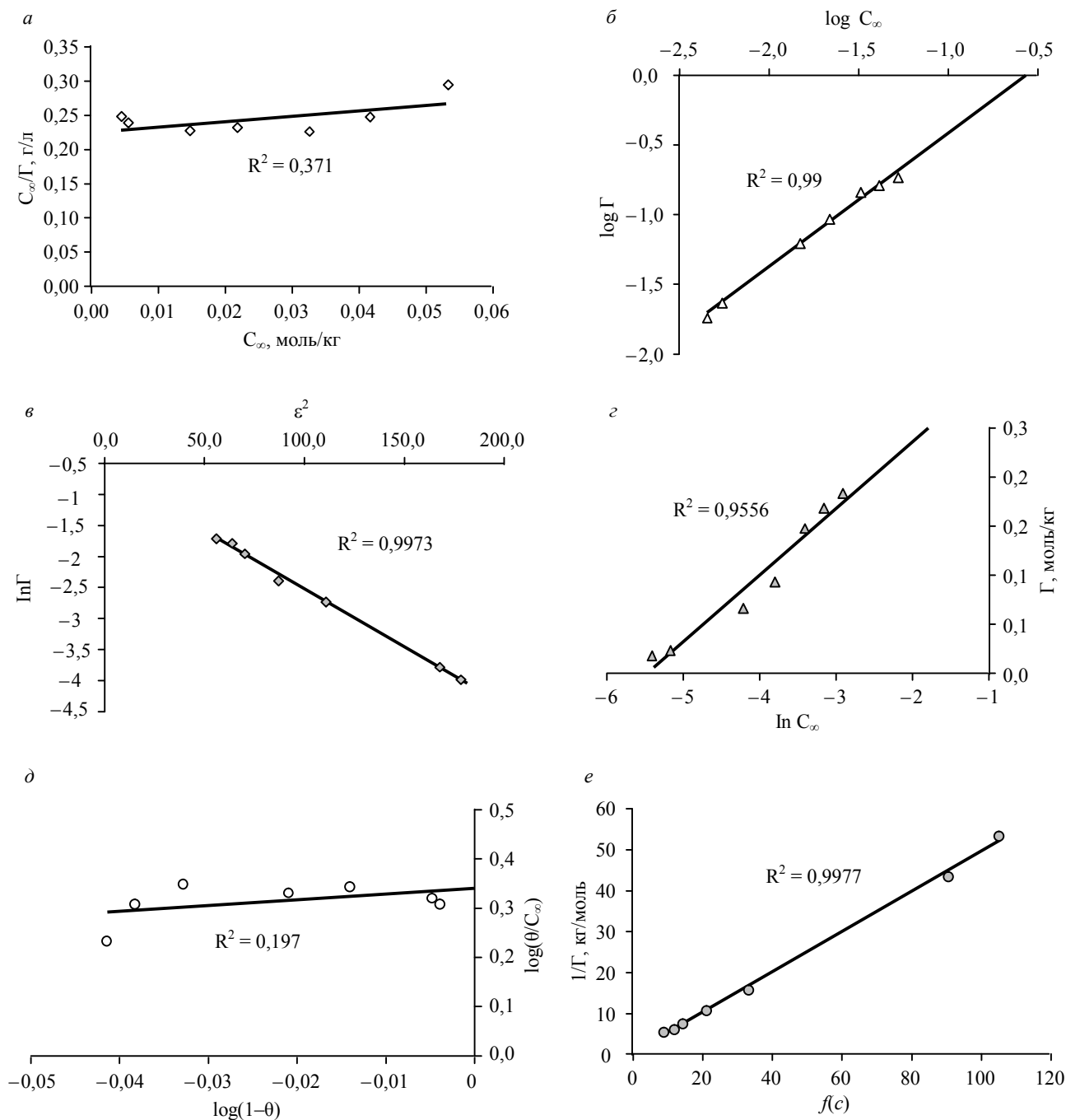


Рис.2. Линейная форма изотермы сорбции по уравнению Ленгмюра (а), Фрейндлиха (б), Дубинина – Радужкевича (в), Темкина (г), Флори – Хаггинса (д); по модифицированному авторами уравнению (ЛЗДМ) (е)

Полученные аппроксимирующие уравнения, величины корреляций линейных зависимостей и рассчитанные термодинамические данные представлены в табл.3.

Таблица 3

Результаты математического описания изотермы сорбции различными термодинамическими моделями

Модель	Аппроксимирующее уравнение	Значение корреляции линейной зависимости R^2	Γ_{∞} , моль/кг	K	$\Delta_r G_{298}^0$, кДж/моль
Ленгмюра	$y = 0,651x + 0,235$	0,371	$1,54 \pm 0,08$	$2,76 \pm 0,14$	$-2,52 \pm 0,13$
Фрейндлиха	$y = 0,97x + 0,590$	0,995	$1,03 \pm 0,05$	$3,63 \pm 0,18$	$-3,19 \pm 0,16$
Дубинина – Радужкевича	$y = -0,018x - 0,652$	0,997	$1,91 \pm 0,09$	$0,018 \pm 0,009$	$9,95 \pm 0,49$
Темкина	$y = 0,068x + 0,374$	0,932	$1,03 \pm 0,05$	36434 ± 1821	$-26,0 \pm 1,3$
Флори – Хаггинса	$y = 1,120x + 0,338$	0,197	$1,12 \pm 0,06$	$2,18 \pm 0,11$	$-1,93 \pm 0,09$
ЛЗДМ	$y = 0,495x + 0,055$	0,997	$2,00 \pm 0,10$	$9,00 \pm 0,50$	$-5,54 \pm 0,27$



Обсуждение экспериментальных результатов. На основании полученных расчетных данных можно сделать вывод, что по низким значениям корреляции линейных зависимостей невозможно проводить описание с использованием моделей Ленгмюра ($R^2 = 0,371$), Флори – Хаггинса ($R^2 = 0,197$) и Темкина ($R^2 = 0,932$). Остальные модели по полученным значениям коэффициентов детерминации могли бы быть применены для расчета термодинамических данных.

Однако при использовании модели Дубинина – Радушкевича, несмотря на высокий коэффициент детерминации $R^2 = 0,997$, значения константы ионообменного равновесия $K = 0,018 \pm 0,009$ и энергии Гиббса ионного обмена $\Delta_r G_{298}^0 = 9,95 \pm 0,49$ кДж/моль указывают на невозможность самопроизвольного протекания данного процесса. Положительная энергия Гиббса характеризует направление процесса, противоположного сорбционному извлечению церия в данной системе. Если же использовать уравнение Дубинина – Радушкевича для определения природы сорбционного процесса по величине свободной энергии адсорбции $E = (-2k)^{-0,5}$, то рассчитанное значение $E (5,27 \pm 0,26$ кДж/моль) менее 8 кДж/моль характеризует физический характер ионообменного процесса.

При расчете с использованием уравнения Темкина значение константы ионного обмена $K = 36434 \pm 1821$ не является характерным для химических процессов и реакций ионного обмена. Полученное значение полной емкости анионита $\Gamma_\infty = 1,03 \pm 0,05$ моль/кг не равно значению емкости по сертификату 2 моль/кг ионообменной смолы, что еще раз доказывает невозможность использования данной модели для описания процесса сорбции анионных комплексов церия слабоосновным анионитом.

Использование разработанной авторами настоящей работы модели, основанной на линеаризации закона действующих масс, модифицированного для уравнения ионного обмена, является наиболее оптимальным с точки зрения полученных термодинамических параметров: значение энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0 = -5,54 \pm 0,27$ кДж/моль и константы ионного обмена $K = 9,0 \pm 0,5$ указывают на самопроизвольный процесс сорбционного поглощения ионов церия. Значение полной емкости анионита $2,0 \pm 0,1$ моль/кг, рассчитанное из модифицированного уравнения ионного обмена, удовлетворительно совпавшее со значением емкости анионита EV009 по сертификату 2 моль/кг и величиной сорбции гидроксоионов твердой фазой смолы, характеризует адекватность применения данной термодинамической модели для описания ионообменных равновесий в растворах сложного состава.

Предложенная модель ЛЗДМ является универсальной и наиболее оптимально подходит для описания сорбционных процессов. Разработанная авторами модель учитывает параметры солевого фона, что определяется использованием активностей веществ в растворах. Также учитывается строгая стехиометрия процесса ионного обмена, что позволяет получать наиболее достоверные результаты сорбции веществ по ионообменному механизму.

Заключение. Проведен анализ литературных источников по использованию моделей термодинамического описания сорбционных процессов.

Исследован процесс сорбции ЭДТАцеррат-ионов на анионите Cybber EV009 в нитратной форме при pH = 3, температуре 298 К, соотношении жидкой и твердой фазы 1:5. Получена экспериментальная изотерма сорбции.

Для получения термодинамических данных использованы следующие модели изотерм сорбции: Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина – Радушкевича, Темкина, Флори – Хаггинса и разработанная авторами термодинамическая модель описания ионообменных равновесий, основанная на линеаризации уравнения закона действующих масс, конечной формой которого является модифицированное уравнение ионного обмена.

Значения корреляции линейной зависимости, строгая стехиометрия реакции, соответствие полученной емкости ионообменной смолы сертифицированному значению и установленные сорбционные формы анионных комплексов церия в твердой фазе ионообменной смолы свидетельствуют о наиболее достоверном термодинамическом описании ионообменного равновесия, основанного на использовании закона действующих масс. Полученные значения энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0 = -5,54 \pm 0,27$ кДж/моль и константы ионного обмена $K = 9,0 \pm 0,5$ характеризуют самопроизвольный сорбционный процесс.



ЛИТЕРАТУРА

1. Зеленцев В.И. Применение адсорбционных моделей для описания равновесий в системе оксигидроксид алюминия – фтор / В.И.Зеленцев, Т.Я.Дацко // Электронная обработка материалов. 2012. № 6. С. 65-73.
2. Луцкий Д.С. Термодинамическое описание экстракции лантана олеиновой кислотой // Записки Горного института. 2011. Т. 189. С. 299-302.
3. Марков В.Ф. Исследование ионообменных свойств композитного сорбента на основе катионита КУ-2х8 и гидроксидов железа (III) по отношению к ионам меди (II) / В.Ф.Марков, Е.В.Иканина, Л.Н.Маскаева // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 6. С. 830-839
4. Миронов И.В. Влияние среды и комплексообразование в растворах электролитов / ИНХ СО РАН, Новосибирск, 2003. 240 с.
5. Синегрибова О.А. Ионообменная сорбция в технологии редких металлов / РХТУ им. Д.И.Менделеева. М., 2016. 96 с.
6. Толмачев А.М. Адсорбция газов, паров и растворов. М.: ООО «Издательская группа «Граница», 2012. 239 с.
7. Чистяков А.А. Сорбция алюмината из щелочных растворов на анионите D-403 // А.А.Чистяков, Д.Э.Чиркст, О.В.Черемисина // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 11. С. 1-5.
8. Шайхиев И.Г. Исследование сорбции ионов железа (III) из модельных растворов с использованием модифицированного кислотами жома сахарной свеклы / И.Г.Шайхиев, А.А.Овчинникова // Вестник технологического университета. 2017. Т.20. № 4. С. 143-148.
9. Шумилова М.А. Адсорбционные модели для описания равновесия в системе арсенит – ион – почва / М.А.Шумилова, В.Г.Петров // Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 4. С. 32-38.
10. Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymers / J.R.Umpleby II, C.S.Baxter, M.Bode, Jr.K.J.Berch, N.R.Shah, D.K.Shimizu // Analytica Chimica Acta. 2001. Vol.435. P. 35-42.
11. Belton G.R. Langmuir adsorption, the Gibbs adsorption isotherm, and interfacial kinetics in liquid metal systems // Metallurgical transactions: B. 1976. Vol. 7B. P. 35-42.
12. Charles H. Giles. General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm / H.Giles Charles, D.Smith, A.A.Huitson // Journal of Colloid and Interface Science. 1974. Vol. 47. № 3. P. 755-765.
13. Cochran T.W. Vacancy Solution Theory of Adsorption Using Flory-Huggins Activity Coefficient Equations / T.W.Cochran, R.L.Kabel, R.P.Danner // AIChE Journal. 1985. Vol. 31. № 2. P. 268-277.
14. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin-water system / Ng.Chilton, N.J.Losso, E.W.Marshall, M.R.Rao // Bioresource Technology. 2002. Vol.85. P. 131-135.
15. Foo K.Y. Insights into the modeling of adsorption isotherm system / K.Y.Foo, B.H.Hameed // Chemical Engineering Journal. 2010. Vol. 156. P. 2-10.
16. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk / A.O.Dada, A.P.Olalekan, A.M.Olatunya, O.Dada // Journal of Applied Chemistry. 2012. Vol. 3. № 1. P. 38-45.
17. Martinez S. Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms // Materials Chemistry and Physics. 2002. Vol. 77. P. 97-102.
18. Recep Akkaya. Separation of uranium and thorium in aqueous solution using polyhydroxyethylmethacrylate-hydroxyapatite novel composite // Desalination and Water Treatment. 2012. № 50. P. 180-188.
19. Recep Akkaya. Terbium adsorption onto polyhydroxyethylmethacrylate-hydroxyapatite composite and its modified composition by phytic acid // Desalination and Water Treatment. 2013. P. 1-8.
20. Separation of Rare-Earth and Transplutonium elements by Displacement Chromatography on S-957 Phosphonic Ion Exchanger / Yu.B.Shumilova, V.M.Gelis, V.V.Milyutin, O.V.Kharitonov, L.A.Firsova // Radiochemistry. 2012. Vol. 54. № 2. P. 164-167.

Авторы: О.В.Черемисина, д-р техн. наук, заведующая кафедрой, *Cheremisina_OV@pers.spmi.ru* (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), Й.Шенк, д-р наук, профессор, *Johannes.Schenk@unileoben.ac.at* (Горный университет Леобена, Леобен, Австрия), Е.А.Черемисина, постдок в области металлургических процессов, *elizaveta.cheremisina@k1-met.com* (K1-Met GmbH, Линц, Австрия), М.А.Пономарева, канд. хим. наук, ассистент, *Ponomareva_MA@pers.spmi.ru* (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия).

Статья поступила в редакцию 20.01.2019

Статья принята к публикации 18.02.2019.