

УДК 661.183.12

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННОЙ СОРБЦИИ И КИНЕТИКИ
ОБМЕНА ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КАТИОНИТЕ
КУ-2 В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ**

Г. С. ТИХОНОВ, Э. Р. ГОФМАН

(Представлена научным семинаром физико-технического факультета)

Рассматривается сорбция и кинетика обмена ионов щелочных металлов в водно-спиртовых растворах различной концентрации на катионите КУ-2. Показано, что константы обмена ионов лития, натрия, калия и магния с увеличением концентрации пропилового спирта в растворе увеличиваются, а коэффициенты диффузии уменьшаются по сравнению с водными растворами.

Таблиц 3, библиографий 12.

Ионообменные процессы, протекающие в смешанных водно-органических растворах, во многом отличаются от ионообменных процессов в водных растворах солей. Это связано с изменением различных физико-химических свойств системы ионит-раствор [1—5]. Добавки органических растворителей к воде вызывают большие различия в растворимости, диссоциации солей и сольватации ионов, а также в поведении самого ионита. Интерес к изучению ионообменных процессов в водно-органических растворах вызван все более возрастающим применением ионообменных материалов для сорбции и разделения веществ. При этом в ряде случаев водно-органические растворы позволяют получить результаты, которых нельзя достичь, используя водные растворы.

В данной работе нами исследовались процессы сорбции и кинетики на катионите КУ-2 \times 8 в водно-органических растворах. В качестве органических добавок мы использовали гомологический ряд предельных спиртов с числом атомов углерода больше двух. Эти спирты характеризуются малой растворимостью в воде (кроме — пропилового и изопропилового спиртов) и довольно высокими значениями диэлектрической проницаемости.

Сорбция ионов из водно-спиртовых растворов на КУ-2

Для исследования обменной сорбции ионов использовался катионит КУ-2 \times 8, подготовленный по общепринятой методике [6]. Опыты по изучению ионообменного равновесия проводились по методике, описанной в работе [7]. В ряд колбочек с притертыми пробками объемом 150—200 мл помещали 1,0 г ионита известной влажности и в одну из них помещали 0,5 мг-экв водно-спиртового раствора хлорида одного из щелочных металлов (лития, натрия, магния); в другую 1,0 мг-экв, третью — 3 мг-экв и т. д. Опыты проводились при температуре 20°C до достижения равновесия. В большинстве случаев равновесный раствор

переносился количественно в мерную колбу. В одной аликвоте раствора находилась концентрация металла путем определения связанного с ним хлорида по Морю; а в другой аликвоте титрометрически определялась концентрация водородных ионов. Описанная методика исключает неизбежную ошибку при анализе равновесного раствора, связанную с поглощением воды ионитом. В результате опытов было показано, что добавки спиртов, которые незначительно растворяются в воде (от 9,5% у изобутилового до 0,4% у гептилового спиртов), в пределах ошибок опыта на сорбцию ионов катионитом КУ-2 не влияют. Результаты исследования сорбции ионов Li^+ , Na^+ , K^+ и Mg^{2+} из водно-пропилового раствора различной концентрации представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

| Концентрация пропилового спирта, вес % | 0 | 10 | 30 | 50 | 70 | 90 |
|--|--|------|------|------|------|------|
| Исходное кол-во соли <i>мг-экв</i> | Количество обменявшихся ионов, <i>мг-экв</i> | | | | | |
| 1,00 | 0,79 | 0,83 | 0,85 | 0,89 | 0,94 | 0,96 |
| 2,00 | 1,37 | 1,40 | 1,42 | 1,55 | 1,70 | 1,78 |
| 3,00 | 1,73 | 1,80 | 1,90 | 2,05 | 2,25 | 2,75 |
| 6,00 | 2,50 | 2,65 | 2,70 | 2,80 | 3,22 | 3,50 |
| 10,00 | 3,06 | 3,09 | 3,12 | 3,30 | 3,80 | 4,05 |
| 20,00 | 3,74 | 3,80 | 3,90 | 3,85 | 4,30 | 4,50 |
| 50,00 | 4,25 | 4,32 | 4,40 | 4,49 | 4,70 | 4,75 |
| Константа обмена ионов, К | 0,75 | 0,81 | 0,90 | 1,25 | 2,51 | 3,20 |

Таблица 2

Сорбция ионов натрия, калия и магния из водно-пропилового раствора различной концентрации катионитом КУ-2

| Ионы | Na^+ | | | K^+ | | | Mg^{2+} | | |
|-------------------------------------|--|------|------|--------------|------|------|------------------|------|------|
| | Концентрация пропилового спирта, вес % | | | | | | | | |
| | 0 | 30 | 50 | 0 | 30 | 50 | 0 | 30 | 50 |
| Исходное кол-во соли, <i>мг-экв</i> | | | | | | | | | |
| 1,0 | 0,87 | 0,91 | 0,96 | 0,91 | 0,96 | 0,98 | 0,87 | 0,89 | 0,94 |
| 2,0 | 1,55 | 1,60 | 1,76 | 1,59 | 1,76 | 1,85 | 1,52 | 1,55 | 1,76 |
| 3,0 | 2,02 | 2,18 | 2,35 | 2,18 | 2,19 | 2,55 | 2,00 | 2,03 | 2,35 |
| 6,0 | 2,92 | 3,18 | 3,35 | 3,18 | 3,35 | 3,52 | 2,85 | 2,90 | 3,26 |
| 10,0 | 3,56 | 3,79 | 3,84 | 3,79 | 3,83 | 4,02 | 3,45 | 3,55 | 3,80 |
| 20,0 | 4,16 | 4,34 | 4,38 | 4,34 | 4,39 | 4,50 | 4,08 | 4,15 | 4,38 |
| 50,0 | 4,65 | 4,70 | 4,84 | 4,80 | 4,84 | 4,88 | 4,57 | 4,62 | 4,72 |
| Константа обмена, К | 1,36 | 2,13 | 3,40 | 2,11 | 3,39 | 6,08 | 1,27 | 1,46 | 2,90 |

Из табл. 1 и 2 видно, что сорбция ионов лития, натрия, калия и магния из водных растворов пропилового спирта увеличивается с увеличением концентрации спирта в растворе.

**Исследование кинетики ионного обмена на катионите КУ-2×8
в водно-спиртовых растворах**

Изучение кинетики обмена проводилось на катионите КУ-2×8 в H[±]-форме. Катионит КУ-2×8 помещали в ионообменную колонку, через которую со скоростью 5 мл/мин протекал 1N водно-спиртовой раствор соли. Через определенные промежутки времени раствор отбирали и в пробе титрометрически определяли количество обменявшихся ионов. Из кинетических данных были рассчитаны коэффициенты диффузии. Для вычисления коэффициентов диффузии использовали уравнение диффузии в шар [8]

$$\frac{x}{x_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_1^n \frac{1}{n^2} e^{-Dn^2 \pi^2 t/r^2}, \quad (1)$$

где x — количество обменявшихся ионов ко времени t , мг-экв/г;
 x_{∞} — полная обменная емкость навески смолы, мг-экв/г;
 D — коэффициент диффузии в зерна катионита, см²/сек;
 r — радиус набухших зерен смолы, см.

На основании полученных величин x/x_{∞} при помощи таблиц [9] находили значения Bt , где $B = D\pi^2/r^2$. Для начальных промежутков времени были построены графики зависимости $Bt = f(t)$. Из них были найдены величины B и по формуле $D = Br^2/\pi^2$ рассчитаны коэффициенты диффузии.

Размеры частиц смолы, нужные для вычисления коэффициентов диффузии, рассчитывали из величин степени набухания, определенных методом центрифугирования [10]. Средний радиус набухших зерен рассчитывали по уравнению [11]

$$\bar{r}_n = r_c \sqrt[3]{\frac{W_n}{W_c}}, \quad (2)$$

где r_c — радиус зерна сухого ионита, см, $r_c = 3 \cdot 10^{-2}$ см;
 W_n — общий вес набухших зерен, г;
 W_c — общий вес зерен в сухом состоянии, г.

Значения коэффициентов диффузии ионов лития, натрия, калия, магния и значения радиусов набухших зерен в водно-спиртовых растворах представлены в табл. 3.

Таблица 3

| Ионы | Li ⁺ | | Na ⁺ | | K ⁺ | | Mg ²⁺ | |
|-------------|------------------------|--|------------------------|--|------------------------|--|------------------------|--|
| | $r_n \cdot 10^2$ см | $D \cdot 10^7$ см ² /сек | $r_n \cdot 10^2$ см | $D \cdot 10^7$ см ² /сек | $r_n \cdot 10^2$ см | $D \cdot 10^7$ см ² /сек | $r_n \cdot 10^2$ см | $D \cdot 10^7$ см ² /сек |
| Водный | 3,83 | 2,44 | 3,74 | 4,25 | 3,70 | 5,58 | 3,62 | 2,66 |
| 10 % спирта | 3,82 | 1,95 | 3,72 | 3,67 | 3,69 | 5,30 | 3,62 | 2,58 |
| 30 % спирта | 3,78 | 1,70 | 3,66 | 3,45 | 3,64 | 4,48 | 3,61 | 2,20 |
| 70 % спирта | 3,58 | 1,43 | 3,54 | 2,95 | 3,51 | 3,84 | 3,50 | 1,97 |

Из табл. 3 видно, что с увеличением концентрации спирта в растворе коэффициенты диффузии уменьшаются.

Обсуждение результатов

При изучении ионообменных сорбций из водно-спиртовых растворов различной концентрации получено, что с увеличением концентрации

спирта в растворе сорбция ионов увеличивается. Большое значение для этого имеет уменьшение диэлектрической проницаемости с увеличением концентрации спирта в растворе и изменение сольватационного состояния ионов. Так, в работе [12] показано, что при повышении концентрации спирта (0—90%) сольватная оболочка иона лития уменьшается на 4—5 молекул, что приводит к увеличению сорбции в спиртовых растворах по сравнению с сорбцией в водных растворах. Повышение обмена с увеличением концентрации спирта нельзя объяснить лишь дегидратацией ионов, по-видимому, здесь играют роль и другие факторы (изменение среды, изменение склонности образования ионных пар и др.).

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что скорость диффузии катионов щелочных металлов на КУ-2 возрастает по мере увеличения подвижности ионов и уменьшения радиуса гидратированного иона. Уменьшение коэффициентов диффузии ионов в водно-спиртовых растворах происходит за счет уменьшения набухаемости ионита, а также за счет увеличения вязкости раствора и уменьшения его диэлектрической проницаемости. Некоторое уменьшение радиуса сольватированного иона по сравнению с радиусом иона в воде не компенсирует уменьшения коэффициентов диффузии в водно-спиртовых растворах.

Выводы

1. Исследована сорбция ионов катионитом КУ-2 \times 8 из водно-спиртовых растворов. Сорбция из растворов, содержащих менее 20% вес. % спирта, мало отличается от сорбции из водных растворов. При увеличении концентрации спиртов в растворе обмен исследуемых ионов увеличивается.

2. Изучена кинетика ионного обмена в смесях спиртов с водой, получено, что коэффициенты диффузии в водно-спиртовых растворах уменьшаются по сравнению с водой.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Давыдов, Г. М. Лисовина. ЖФХ, 39, 2896 (1965).
2. Р. Ф. Скоблинок, А. Т. Давыдов. ЖФХ, 37, 264 (1963).
3. В. И. Горшков, Г. М. Панченков, Т. В. Иванова. ЖФХ, 36, 8 (1962).
4. В. И. Горшков, Ю. З. Королев, А. А. Шабанов. ЖФХ, 40, 1878 (1966).
5. T. Sakaki, H. Kakihana, Nagaki, 23, 471 (1953).
6. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. М., Изд. «Химия», 1960.
7. Г. Л. Старобинец, В. С. Солдатов. ЖФХ, 37, 296 (1963).
8. Р. Баррер. Диффузия в твердых телах. М., ИЛ, 1948.
9. D. Reichenberg. J. Amer. Chem. Soc., 75, 589 (1953).
10. K. W. Peppel, D. Reichenberg, D. K. Halle. J. Chem. Soc., 3129 (1952).
11. Р. Гриссбах. Теория и практика ионного обмена. М., ИЛ, 1962.
12. А. М. Розен, А. И. Михайличенко. ЖНХ, 12, 727 (1967).