

- values on the preparation of $MgAl_2O_4$ ultrafine powder by citrate sol-gel process. *Materials Research Bulletin*, 2004, vol. 39, pp. 839–850.
15. Selyunina L.A., Mishenina L.N., Slizhov Yu.G., Kozik V.V. Vliyaniye limonnoy kisloty i etilenglikolya na formirovaniye alyuminatokal'tsiya zol-gel metodom [Effect of citric acid and ethylene glycol on of calcium aluminate formation via the sol-gel method]. *Russian Journal of inorganic chemistry*, 2013, vol. 58, no. 4, pp. 450–455.
 16. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. *Primenenie UF, IK- i YAMR-spektroskopii v organicheskoy khimii* [Application of the UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1971. 264 p.
 17. Teng X., Zhuang W., Hu Y., Zhao C., He H., Huang X. Effect of flux on the properties of $CaAl_2O_4: Eu^{2+}, Nd^{3+}$ long afterglow phosphor. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, vol. 458, Iss. 1–2, pp. 446–449.
 18. Meher T., Basu A.K., Ghatak S. Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form. *Ceramics International*, 2005, vol. 31, pp. 831–838.
 19. Mukhopadhyay S., Das G., Biswas I. Nanostructured cementitious sol gel coating on graphite for application in monolithic refractory composites. *Ceramics International*, 2012, vol. 38, pp. 1717–1724.
 20. Zawraha M.F., Shehata A.B., Kishar E.A., Yamani N.R. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications. *C.R. Chimie*, 2011, vol. 14, pp. 611–618.

УДК 541.183

ДИНАМИКА СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ (II) И КОБАЛЬТА (II) МАКРОСЕТЧАТЫМ КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ КБ-2Э-10

Бобкова Людмила Александровна,

канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии
Химического факультета Томского государственного университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: labobkova@rambler.ru

Жаркова Валентина Викторовна,

аспирант кафедры неорганической химии Химического факультета
Томского государственного университета, Россия, 634050,
г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: petrovalentina2012@mail.ru

Козик Владимир Васильевич,

д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии
Химического факультета Томского государственного университета,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: vkozik@mail.ru

Изучены условия формирования стационарного фронта сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} при их поглощении в динамическом режиме Na-формой катионита КБ-2Э-10. По данным выходных кривых механизм сорбции является смешаннодиффузионным с высоким вкладом внутренней диффузии. Рассчитаны значения коэффициентов внутренней диффузии Co^{2+} и Cu^{2+} по уравнению Тунцко-го, коэффициентов массопереноса в растворе и критерия Био (соотношения масштабов времени внутри- и внешнедиффузионной стадий массопереноса) по модели динамики сорбции. Значение коэффициента внутренней диффузии ионов Cu^{2+} меньше, чем Co^{2+} , что согласуется с более медленной скоростью диффузии Cu^{2+} в сорбенте. Величина критерия Био для Cu^{2+} выше, чем для Co^{2+} . Сделан вывод о разной скорости диффузии ионов в сорбенте за счет различия в характере взаимодействия Cu^{2+} и Co^{2+} с его карбоксильными группами.

Ключевые слова:

Макросетчатые карбоксильные катиониты, динамика, кинетика сорбции, выходная кривая, коэффициент диффузии.

Введение

Исследование процессов сорбции ионов металлов из водных растворов различными ионообменниками имеет большое научное и практическое значение. Повышение чувствительности и селективности анализа достигается сорбционным концентрированием и разделением ионов. Сочетание высокой чувствительности и скорости анализа обеспечивает динамический режим сорбции. При пропускании раствора через неподвижный слой сорбента происходит выделение, концентрирование и разделение ио-

нов. Динамика сорбции ионов меди (II) изучалась водородной формой карбоксильных катионитов КБ-2н-2, КБ-2Т-2, КБ-2Э-16, ионов РЗЭ – натриевой формой катионита КБ-2Э [1, 2].

В работе [3] показано эффективное выделение и концентрирование Co^{2+} и Cu^{2+} Na-формой макросетчатого карбоксильного катионита КБ-2Э в статических условиях. Катионит синтезирован Кемеровским ЗАО «Токем» на основе полиметакрилата и длинноцепного сшивающего агента дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ). Для ионита

КБ-2Э с различным содержанием сшивающего агента получены данные по сорбционной емкости и избирательности поглощения Co^{2+} и Cu^{2+} из разбавленных растворов. Коэффициент разделения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} достигает значений 10^2 – 10^3 . Можно предположить, что высокий уровень коэффициента обеспечит в динамическом режиме разделение хроматографических зон ионов. В общем случае на разделение зон влияют условия проведения процесса, включая высоту слоя сорбента, скорость пропускания раствора, и свойства ионов – скорость их диффузии в растворе и сорбенте, механизм взаимодействия с активными группами сорбента. Для динамического режима предпочтительны более сшитые иониты, такие как КБ-2Э-10, поскольку они обеспечивают постоянство гидродинамических условий процесса за счет небольшого изменения объема при переходе из одной солевой формы в другую.

Цель настоящей работы – установление условий формирования стационарного фронта ионов Co^{2+} и Cu^{2+} при их поглощении в динамическом режиме Na-формой катионита КБ-2Э-10, оценка лимитирующей стадии диффузии ионов, кинетических характеристик процесса и возможности разделения зон ионов в колонке.

Результаты таких исследований важны для разработки методик анализа природных и сточных вод с использованием тестирующих средств – индикаторных трубок, сорбционных колонок, патронов, картриджей.

Экспериментальная часть

Динамику поглощения ионов Co^{2+} и Cu^{2+} Na-формой катионита КБ-2Э-10 изучали методом фронтальной хроматографии путем построения выходных кривых сорбции. Колонку диаметром 0,5 см заполняли набухшим сорбентом на высоту слоя от 2,6 до 5,7 см. В эксперименте использовали фракцию катионита с диаметром зерен

0,025...0,05 см. Объемная скорость пропускания раствора через слой ионита составляла 1, 2, 3 мл/мин. Постоянство подачи раствора обеспечивали с помощью перистальтического насоса. Сорбцию проводили из растворов нитратов Co^{2+} или Cu^{2+} с начальной концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH=4,5, ионной силой 0,1 (NaNO_3). Содержание Co^{2+} и Cu^{2+} в порциях фильтрата определяли комплексометрически. Выходные кривые представляли в координатах $C/C_0=f(V_{\text{фильтрата}})$, где $V_{\text{фильтрата}}$ – объем раствора, прошедшего через колонку, C/C_0 – отношение концентраций ионов в порции фильтрата и исходном растворе. По объему до «проскока» и объему насыщения рассчитывали рабочую (ДОЕ) и полную (ПДОЕ) динамическую обменную емкость. Объемную ширину сорбционного фронта ΔV измеряли между точками $C/C_0=0,15$ и $C/C_0=0,85$. Степень использования слоя ионита определяли как отношение ДОЕ/ПДОЕ.

Результаты и обсуждение

Выходные кривые сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} катионитом КБ-2Э-10 в колонках различной длины представлены на рис. 1. Кривые характеризуются выраженной S-образной формой, которая практически не меняется при увеличении высоты слоя ионита.

Выходные кривые Co^{2+} имеют симметричную форму. В случае Cu^{2+} кривые менее симметричны, точка перегиба смещена в область низких времен (объемов пропущенного раствора), что говорит о замедлении скорости диффузии ионов в сорбенте. Оценки ширины хроматографического фронта ($\Delta V_{0,15-0,85}$) и скорости движения средней точки фронта ($\omega_{0,5}$) в колонках различной высоты дают близкие значения (табл. 1). Можно сделать вывод о формировании стационарного фронта сорбции на минимальной в исследованном диапазоне высоте слоя ионита 2,6 см. Формирование стационарного фронта подтверждает высокую избирательность поглощения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} .

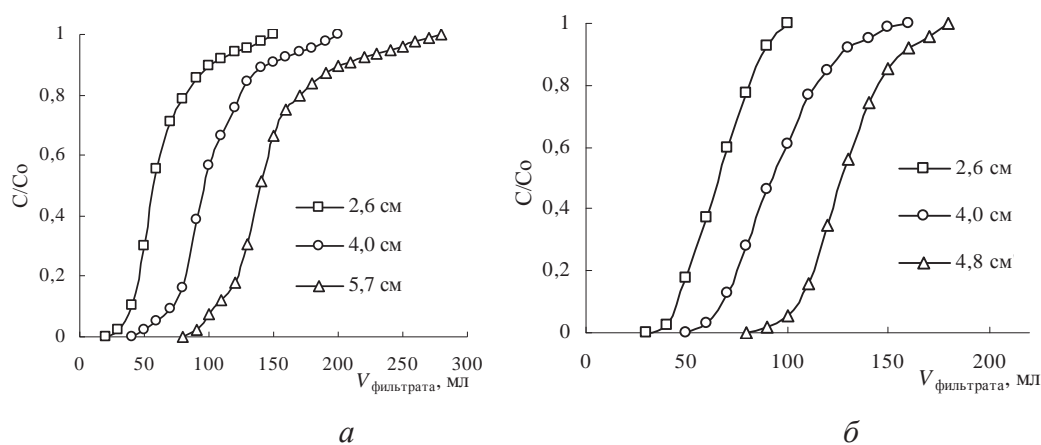


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов Cu^{2+} (а) и Co^{2+} (б) при различной высоте слоя катионита КБ-2Э-10. Скорость пропускания раствора 1 мл/мин

Таблица 1. Параметры выходных кривых сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} в колонках с различной высотой слоя ($l_{\text{и}}$) катионита КБ-2Э-10

| $l_{\text{и}}$, см | $\Delta V_{0,15-0,85}$, мл | $V_{\text{пр}}$, мл | $V_{\text{нас}}$, мл | $\omega_{0,5}$, см/мин | ДОЕ | ПДОЕ | η |
|---------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|---------------|------|--------|
| | | | | | ммоль (экв)/г | | |
| Cu^{2+} | | | | | | | |
| 2,6 | 44 | 20 | 160 | 0,04 | 2,67 | 8,87 | 0,30 |
| 4,0 | 45 | 40 | 200 | 0,04 | 3,20 | 8,40 | 0,38 |
| 5,7 | 63 | 80 | 280 | 0,04 | 4,57 | 8,03 | 0,57 |
| Co^{2+} | | | | | | | |
| 2,6 | 36 | 35 | 100 | 0,04 | 4,66 | 8,17 | 0,57 |
| 4,0 | 41 | 60 | 160 | 0,04 | 4,80 | 7,35 | 0,66 |
| 4,8 | 47 | 90 | 180 | 0,04 | 6,00 | 8,33 | 0,72 |

В табл. 1 приведены данные о емкости до проскока (ДОЕ), полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) и степени использования слоя ионита $\eta = \text{ДОЕ}/\text{ПДОЕ}$. Сравнение показывает, что в близких условиях опыта значения ДОЕ и η для Co^{2+} почти в 2 раза выше, чем для Cu^{2+} . Это можно объяснить разной скоростью диффузии ионов в сорбенте вследствие отличий в характере взаимодействия Cu^{2+} и Co^{2+} с его карбоксильными группами. Согласно данным ИК-спектроскопии [3] сорбция Co^{2+} катионитом КБ-2Э происходит в основном за счет ионного обмена. При поглощении Cu^{2+} наряду с ионным обменом реализуется координационное взаимодействие ионов с атомами кислорода карбоксильных групп. Методом ЭПР установлено несколько состояний ионов Cu^{2+} в зависимости от их концентрации в фазе ионита КБ-2Э [4]. При низком содержании (до 0,2 моль/г) ион меди (II) связывается с четырьмя атомами кислорода от двух карбоксильных групп. С увеличением концентрации Cu^{2+} в фазе ионита начинают формироваться биядерные карбоксилатные комплексы. Вероятно, уменьшение скорости внутренней диффузии ионов Cu^{2+} связано с формированием более плотной структуры зерен. Подтверждением низкой скорости внутренней диффузии ионов Cu^{2+} является ход выходных кривых в завершающей стадии процесса. Ко-

нечные участки выходных кривых Cu^{2+} имеют маленькую скорость насыщения. Стадия насыщения в случае Co^{2+} наступает быстрее.

Ближние значения как объемов до «проскока» Cu^{2+} и Co^{2+} , так и ширины хроматографического фронта при их мольном соотношении 1:1 в исходном растворе (табл. 1) свидетельствуют об отсутствии разделения зон ионов в колонке.

Выходные кривые сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} на ионите КБ-2Э-10 при различных скоростях фильтрования раствора приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, для обоих ионов с ростом скорости от 1 до 3 мл/мин проскок наступает значительно раньше, увеличивается ширина хроматографического фронта, снижается полная динамическая обменная емкость и степень использования слоя ионита (табл. 2).

Таблица 2. Параметры выходных кривых сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} в колонках с катионитом КБ-2Э-10 при различных скоростях пропускания раствора

| F , мл/мин | $\Delta V_{0,85-0,15}$, мл | $V_{\text{пр}}$, мл | $V_{\text{нас}}$, мл | ДОЕ | ПДОЕ | η |
|------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------|---------------|-------|--------|
| | | | | ммоль (экв)/г | | |
| Cu^{2+} | | | | | | |
| 1 | 52 | 60 | 210 | 4,00 | 13,25 | 0,30 |
| 2 | 65 | 50 | 200 | 3,33 | 12,20 | 0,27 |
| 3 | 85 | 40 | 210 | 2,67 | 13,18 | 0,20 |
| Co^{2+} | | | | | | |
| 1 | 48 | 90 | 180 | 6,00 | 8,33 | 0,72 |
| 2 | 50 | 60 | 170 | 4,00 | 7,42 | 0,54 |
| 3 | 50 | 70 | 180 | 4,67 | 5,76 | 0,81 |

Такая зависимость параметров выходных кривых от скорости пропускания раствора свидетельствует о контролировании процесса сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} смешанной диффузией.

Скорость поглощения ионов определяется их коэффициентами диффузии, поэтому на основании результатов эксперимента были рассчитаны эффективные коэффициенты внутренней диффузии ($D_{\text{в}}$) Co^{2+} и Cu^{2+} с использованием уравнения Ту-

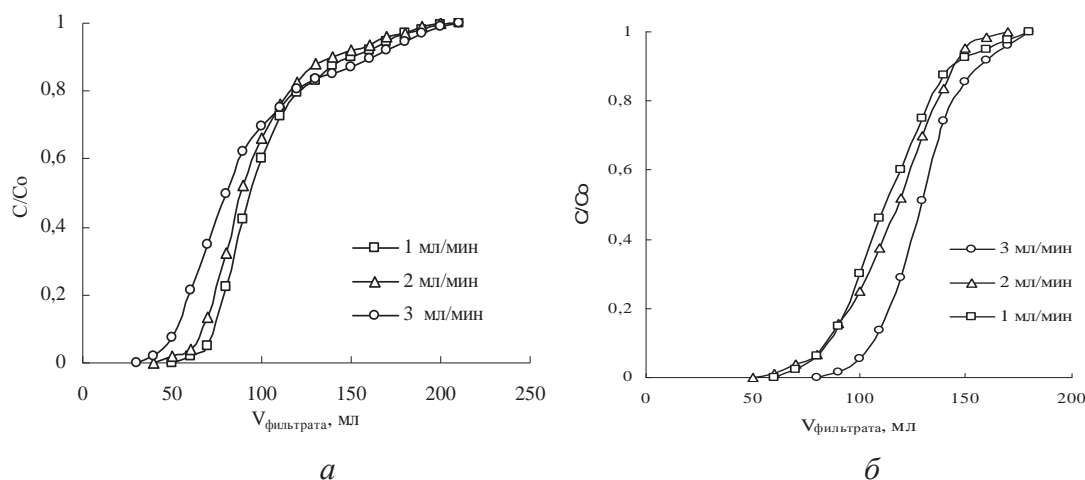


Рис. 2. Выходные кривые сорбции ионов Cu^{2+} (а) и Co^{2+} (б) катионитом КБ-2Э-10 при различной скорости пропускания раствора. Высота слоя ионита 4,8 см

ницкого [5]. Применимость уравнения обоснована наличием стационарного фронта и выпуклостью изотермы сорбции. Ширина хроматографического фронта ионов Co^{2+} и Cu^{2+} , в соответствии с данными табл. 2, линейно увеличивается с ростом скорости потока раствора (рис. 2).

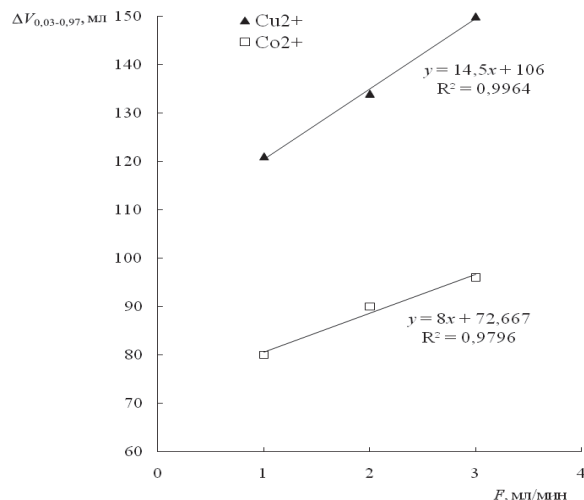


Рис. 3. Зависимость ширины хроматографического фронта Co^{2+} и Cu^{2+} от скорости фильтрации раствора (R – коэффициент корреляции; $x=F$, мл/мин; $y=\Delta V_{0,03-0,97}$, мл)

Согласно [5] отрезки, отсекаемые на оси ординат, можно интерпретировать как размытие фронта в условиях равновесной динамики. Предполагается, что эта часть фронта связана с влиянием эффективной продольной диффузии и пристеночными эффектами. Наклон прямых определяется влиянием скорости сорбции, главным образом, внутренней диффузии [5]. Экспериментально установленная зависимость ширины фронта (ΔV) от скорости фильтрования раствора может быть отражена уравнением:

$$\Delta V = a + bF. \quad (1)$$

В соответствии с уравнениями прямых (рис. 3) значения a (мл) и b (мин) составляют соответственно 106,0 и 14,5 (Cu^{2+}), 72,7 и 8,0 (Co^{2+}).

Время размытия фронта τ , с учетом соотношения (1), может быть представлено в виде:

$$\tau = \Delta V / F = (a/F) + b. \quad (2)$$

Первый член уравнения дает часть размытия фронта, связанную с эффективной продольной диффузией и пристеночными эффектами. Принимая, что в условиях эксперимента продольная диффузия мала ($\tau \sim 1/F^2$), получаем, что время размытия фронта определяет второе слагаемое – b , отражающее вклад скорости ионного обмена. Уравнение (2) согласуется с теоретическим уравнением Туницкого [5]:

$$b = \tau b_0 = (r^2/D_a)(1/\pi^2)[\ln(C_0/\varepsilon) - \ln(\pi^2/6)], \quad (3)$$

где r – средний радиус зерна ионита, см; D_a – коэффициент диффузии иона в зерне, $\text{см}^2/\text{с}$; C_0 – начальная концентрация раствора, моль/л; ε – минимальная «проскокковая» концентрация поглощаемого иона, моль/л.

По условиям опыта $r=0,019$ см; $C_0=2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $\varepsilon=0,03C_0$, откуда $\varepsilon=6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. С учетом найденных значений b (рис. 3) по уравнению (3) рассчитаны коэффициенты диффузии ионов в катионите КБ-2Э-10. Результаты расчета D_a представлены в табл. 3.

Таблица 3. Значения эффективных коэффициентов внутренней диффузии (D_a) ионов Co^{2+} и Cu^{2+}

| Ион | D_a , $\text{см}^2/\text{с}$ | |
|--------------------|--------------------------------|---|
| | Расчет по уравнению Туницкого | Литературные данные |
| | КБ-2Э-10 | КБС-5,2 [6] КБ-4Пх2 [7] |
| Cu^{2+} | $1,26 \cdot 10^{-7}$ | $1,4 \cdot 10^{-7}$ $3,34 \cdot 10^{-7}$ (NH ₄ -форма) |
| Co^{2+} | $2,29 \cdot 10^{-7}$ | – – |
| Метод исследования | Фронтальная хроматография | Метод ограниченного объема раствора |

Полученные значения коэффициентов диффузии ионов Cu^{2+} удовлетворительно согласуются с литературными данными для карбоксильных катионитов макросетчатой – КБС, и макропористой – КБ-4П-2 структуры (табл. 3). Коэффициенты диффузии Cu^{2+} примерно вдвое меньше, чем Co^{2+} . Это подтверждает различие в скорости диффузии ионов в сорбенте, обусловленное характером взаимодействия Cu^{2+} и Co^{2+} с его карбоксильными группами.

Соотношение масштабов времени внутри- и внешнедиффузионной стадий массопереноса (критерий Био) при поглощении ионов Cu^{2+} и Co^{2+} катионитом КБ-2Э-10 можно оценить в рамках модели динамики сорбции, разработанной авторами [8]. Математическая модель включает систему дифференциальных уравнений материального баланса, диффузии и равновесия при заданных начальных и граничных условиях. Решениями систем уравнений являются расчетные кривые сорбции, описывающие зависимость концентрации вещества во времени в растворе и в фазе сорбента от двух безразмерных параметров X и T . Параметры имеют смысл соответственно длины слоя сорбента и времени сорбции.

При внешнедиффузионном механизме массопереноса

$$T_{\text{внеш}} = \beta t / K_d. \quad (4)$$

В случае внутридиффузионного механизма

$$T_{\text{внут}} = D_a t / r^2. \quad (5)$$

Здесь K_d (мл/г) – коэффициент распределения; β (с^{-1}) – коэффициент массопереноса сорбата во внешнедиффузионной модели; D_a ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) – коэффициент диффузии сорбата внутри гранул сорбента; r (см) – радиус гранул сорбента, t – время. При смешаннодиффузионном механизме массопереноса скорости внешней и внутренней диффузии сопоставимы. Коэффициент массопереноса H (критерий Био), отражающий соотношение масштабов времени внутри- ($T_{\text{внут}}$) и внешнедиффузионной ($T_{\text{внеш}}$) стадий массопереноса, может быть рассчитан с учетом уравнений (4) и (5):

$$H = T_{\text{внеш}} / T_{\text{внут}}; \quad (6)$$

$$H = (\beta r^2) / (D_a, K_d). \quad (7)$$

Согласно (7) коэффициент H связан с равновесными и кинетическими параметрами сорбции. Величина H определяет механизм кинетики процесса [8]: если $H \gg 1$, кинетика лимитируется внутренней диффузией; при $H \ll 1$ скорость ионного обмена контролируется внешней диффузией.

Величина внешнедиффузионного кинетического коэффициента β отражает совместное действие факторов, определяющих внешнедиффузионный механизм сорбции. Эти факторы связаны со свойствами раствора (концентрацией, вязкостью, природой ионов и др.) и гидродинамическими характеристиками системы (скоростью пропускания раствора, размером и формой зерен, порозностью слоя и др.). Показано [8], что значение β в разбавленных растворах для сорбентов со сферической формой зерен (порозность $\varepsilon \sim 0,3$, диаметр зерен $d \sim 0,05 \dots 0,025$ см) можно рассчитать по уравнению:

$$\beta = 4,86 \cdot 10^{-4} \cdot [(1-\varepsilon)/\varepsilon]^{1,53} \times \\ \times 1 / [(z_1/\lambda_1) + (z_2/\lambda_2)]^{2/3} \cdot (v)^{0,47} / d^{1,53}, \quad (8)$$

где z_1 и z_2 – заряды обменивающихся ионов; λ_1 и λ_2 – эквивалентная электропроводность исследуемых ионов; v (см/с) – линейная скорость потока раствора; ε – порозность слоя; d (см) – диаметр зерен ионита. Данные для расчета β ионов Co^{2+} и Cu^{2+} по уравнению (8) приведены в табл. 4.

Для оценки величины критерия Био по уравнению (7) использовали коэффициенты распределения K_d ионов, найденные по результатам динамических опытов в области линейной зависимости C/C_0 от объема пропущенного раствора ($C_0 = 0,02$ моль/л). Значение K_d определяли как отношение концентрации ионов в сорбенте и в фильтрате. Концентрацию поглощенных ионов в сорбенте рассчитывали по разности концентраций исходного раствора и фильтрата (с учетом объема порции фильтрата), отнесенной к массе сорбента в колонке (в пересчете на сухой). Значения коэффициентов диффузии ионов приведены в табл. 2.

Данные для расчета и полученные значения кинетического коэффициента β и критерия Био H для Cu^{2+} и Co^{2+} при их сорбции катионитом КБ-2Э-10 представлены в табл. 4.

Таблица 4. Значения параметров модели динамического процесса массопереноса ионов Co^{2+} и Cu^{2+} в системах с катионитом КБ-2Э-10 ($\varepsilon = 0,4$; $l_{\text{ст}} = 2,6$ см; $r_{\text{сред}} = 0,019$ см)

| Ион | λ , Ом ⁻¹ ·ммоль ⁻¹ ·см ² [9. С. 709] | Скорость потока раствора v , см/с | β , с ⁻¹ | D_a , см ² /с | K_d , мг/г | H |
|------------------|--|-------------------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------|------|
| Na ⁺ | 36,4 | – | – | – | – | – |
| Co ²⁺ | 52,8 | 0,043 | 0,188 | $2,3 \cdot 10^{-7}$ | 645 | 0,46 |
| Cu ²⁺ | 56,5 | | 0,194 | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | 610 | 0,91 |

Видно, что значения внешнедиффузионного кинетического коэффициента β отличаются незна-

чительно для Cu^{2+} и Co^{2+} . Это указывает на близкую скорость движения ионов в растворе. Сходное поведение Cu^{2+} и Co^{2+} объясняется сопоставимыми размерами гидратированных ионов [3], значениями предельной эквивалентной электропроводности (табл. 4) и одинаковыми условиями опыта (концентрацией раствора, скоростью его пропускания, размером зерен, порозностью слоя). Рассчитанные значения H для ионов Cu^{2+} и Co^{2+} близки к 1, что соответствует критерию смешаннодиффузионного механизма кинетики сорбции. Согласно уравнению (6) критерий Био равен отношению масштабов времени внутри- и внешнедиффузионной стадий массопереноса $H = T_{\text{внеш}} / T_{\text{внут}}$. Времена $T_{\text{внеш}}$ и $T_{\text{внут}}$ можно представить в виде обратных величин скорости внешней и внутренней диффузии соответственно. В этом случае получаем, что при сопоставимых скоростях внешней диффузии ионов скорость внутренней диффузии Cu^{2+} меньше, чем Co^{2+} .

Выводы

1. Установлено формирование стационарного фронта сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} натриевой формой катионита КБ-2Э-10. Необходимым условием его формирования является избирательность поглощения ионов.
2. Стадией, определяющей скорость процесса сорбции Co^{2+} и Cu^{2+} катионитом КБ-2Э-10, является смешанная диффузия. Ширина хроматографического фронта ионов Cu^{2+} больше, чем Co^{2+} . Это обусловлено повышением вклада внутренней диффузии в процесс поглощения Cu^{2+} . Рассчитанный по уравнению Туницкого коэффициент внутренней диффузии ионов Cu^{2+} $\sim 1,3 \cdot 10^{-7}$ см²/с меньше, чем Co^{2+} $\sim 2,3 \cdot 10^{-7}$ см²/с, что согласуется с более медленной скоростью диффузии Cu^{2+} в сорбенте.
3. Близкие значения коэффициентов массопереноса Co^{2+} и Cu^{2+} в растворе указывают на сопоставимую скорость движения ионов. Величина критерия Био (отношение масштабов времени внутри- и внешнедиффузионной стадий) для Cu^{2+} больше, чем для Co^{2+} , что соответствует возрастанию вклада внутренней диффузии при сорбции меди (II).
4. Катионит КБ-2Э-10 может быть использован для выделения и концентрирования ионов в сорбционных колонках с минимальной высотой слоя 2,6 см. Выбор оптимальных условий проведения процесса на практике (размер зерен ионита, высота слоя сорбента, состав и концентрация раствора по целевым ионам, скорость его пропускания) позволяет повысить эффективность разделения ионов методом фронтальной хроматографии.

Работа выполнена при поддержке фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К.), проект № 16926.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шепетюк Л.В., Кулагина Н.В., Духова Л.А. Исследование влияния различных факторов на сорбцию меди карбоксильными катионитами в динамических условиях // Теория и практика сорбционных процессов: Сб. статей. – Воронеж, 1999. – Вып. 25. – С. 105–107.
2. Бобкова Л.А., Чащина О.В., Светлов А.К. Кинетика поглощения ионов неодима и иттербия макросетчатыми карбоксильными катионитами // Журн. физ. химии. – 1986. – Т. 60. – № 5. – С. 1289–1290.
3. Избирательность сорбции ионов кобальта (II), никеля (II), меди (II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э из водно-солевых растворов щелочных металлов / Л.А. Бобкова, В.В. Козик, Т.В. Односторонцева, В.В. Петрова // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т. 85. – Вып. 7. – С. 1084–1089.
4. Каталитическая активность ионитных комплексов меди (II) в воде / Л.Н. Скворцова, В.И. Волков, А.Н. Астанина, О.В. Чащина // Журн. физ. химии. – 1990. – Т. 64. – № 6. – С. 1579–1581.
5. Туницкий Н.Н., Андреев В.И. К теории динамики сорбции и хроматографии // Журн. физ. химии. – 1954. – Т. 28. – Вып. 11. – С. 2007–2020.
6. Наумова Л.Б., Чащина О.В. Кинетика поглощения ионов меди (II) и кадмия на карбоксильном серосодержащем ионообменнике // Журн. физ. химии. – 1987. – Т. 61. – № 9. – С. 2429–2433.
7. Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л. Исследование кинетики сорбции и механизма взаимодействия ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4П-2 // Журн. фундамент. исслед. – 2008. – Т. 10. – Вып. 4. – С. 24–28.
8. Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Комарова В.Н. и др. Теоретические основы деминерализации пресных вод. – М.: Наука, 1975. – 327 с.
9. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – М.; Л.: Хим. лит., 1964. – Т. 3. – 1002 с.

Поступила 21.02.2014 г.

UDC 541.183

SORPTION DYNAMICS OF Co^{2+} AND Cu^{2+} IONS BY MACRORETICULAR CARBOXYL CATION EXCHANGER KB-2E-10

Lyudmila A. Bobkova,

Cand. Sc., Tomsk State University,

Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36. E-mail: labobkova@rambler.ru

Valentina V. Zharkova,

Tomsk State University,

Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36. E-mail: petrovavalentina2012@mail.ru

Vladimir V. Kozik,

Dr. Sc., Tomsk State University,

Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36. E-mail: vkozik@mail.ru

The authors have studied the conditions for forming sorption stationary front of Co^{2+} and Cu^{2+} to be absorbed in the dynamic mode by Na-form of cation exchanger KB-2E-10. According to the output curves data the sorption mechanism is mixed diffusive with high contribution of internal diffusion. The values of the coefficient of internal diffusion of Co^{2+} and Cu^{2+} were calculated by the Turnitsky equation, coefficients of mass transfer in solution and Biot number (ratio of time scales internal and external diffusion stages of mass transfer) were calculated by the model of sorption dynamics. The value of internal diffusion coefficients for Cu^{2+} ions is lower than for Co^{2+} that corresponds to Cu^{2+} lower diffusion rate in sorbent. Biot value for Cu^{2+} is higher than for Co^{2+} . The conclusion was made on the difference in ions diffusion rate in the sorbent due to the difference in the nature of Cu^{2+} and Co^{2+} interaction with its carboxyl groups.

Key words:

Macroreticular carboxyl cation, dynamics, sorption kinetics, the output curve, the diffusion coefficient.

REFERENCES

1. Shepetyuk L.V., Kulagina N.V., Dukhova L.A. Issledovanie vliyaniya razlichnykh faktorov na sorbttsiyu medi karboksilnymi kationitami [Investigation of the influence of various factors on the sorption of copper carboxyl cation under dynamic conditions]. *Teoriya i praktika sorbttsionnykh protsessov* [Theory and practice of sorption processes]. Voronezh, 1999. Iss. 25, pp. 105–107.
2. Bobkova L.A., Chashchina O.V., Svetlov A.K. Kinetika pogloshcheniya ionov neodima i itterbiya makrosetchatymi karboksilnymi kationitami [The kinetics of absorption of neodymium and ytterbium ions by macroreticular carboxyl cation]. *Journal of Physical Chemistry*, 1986, vol. 60, no. 5, pp. 1289–1290.
3. Bobkova L.A., Kozik V.V., Odnostorontseva T.V., Petrova V.V. Izbiratel'nost' sorbttsii ionov kobalta (II), nikelya (II), medi (II) makrosetchatym karboksilnym kationitom KB-2E iz vodno-solevykh rastvorov shchelochnykh metallov [Selectivity of sorption of cobalt (II), nickel (II), copper (II) ions with macroreticular carboxylcationite KB-2E from aqueous salt solutions of alkali metals]. *Zhurnal prikladnoy khimii – Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, Iss. 7, pp. 1084–1089.
4. Skvortsova L.N., Volkov V.I., Astanina A.N., Chashchina O.V. Kataliticheskaya aktivnost' ionitnykh kompleksov medi (II) v vode [Catalytic activity of ionite copper (II) complexes in water]. *Zhurnal fizicheskoy khimii – Journal of Physical Chemistry*, 1990, vol. 64, no. 6, pp. 1579–1581.
5. Tumitskiy N.N., Andreev V.I. K teorii dinamiki sorbttsii i khromatografii [On the theory of sorption dynamics and chromatography]. *Zhurnal fizicheskoy khimii – Journal of Physical Chemistry*, 1954, vol. 28, Iss. 11, pp. 2007–2020.
6. Naumova L.B., Chashchina O.V. Kinetika pogloshcheniya ionov medi (II) i kadmiya na karboksilnom serosoderzhashchem ionoobmennike [Kinetics of absorption of ions of copper (II) and cadmium and sulfur-containing ion exchange at the carboxyl]. *Journal of Physical Chemistry*, 1987, vol. 61, no. 9, pp. 2429–2433.
7. Pimneva L.A., Nesterova E.L. Issledovanie kinetiki sorbttsii i mekhanizma vzaimodeystviya ionov medi, bariya i ittriya v faze karboksilnogo kationita KB-4P-2 [Investigation of sorption kinetics and mechanism of interaction of copper, barium and yttrium ions in the phase of carboxyl cation KB-4P-2]. *Journal of Basic Research*, 2008, vol. 10, Iss. 4, pp. 24–28.
8. Senyavin M.M., Rubinshteyn R.N., Komarova V.N. Teoreticheskie osnovy demineralizatsii presnykh vod [Theoretical fundamentals of freshwater demineralization]. Moscow, Nauka Publ., 1975. 327 p.
9. Spravochnik khimika [Handbook of chemist]. Ed. B.P. Nikolsky. Moscow, Leningrad, Chem. lit. Publ., 1964. Vol. 3, 1002 p.