

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Lucjan PAWŁOWSKI, Zbigniew HUBICKI,
Jan HARKOT, Zbigniew SIKORA

**Wpływ stężenia jonów różnowartościowych na ich podział
pomiędzy fazy jonit — roztwór**

Влияние концентрации ионов с разной валентностью на их разделение
между фазами ионит — раствор

The Influence of Concentration of Ions of Different Valencies on their Distribution
between Phases Ion Exchanger — Solution

Liczne eksperymentalne obserwacje dowodzą, że w przypadku istnienia w roztworze dwóch jonów różnowartościowych ich podział pomiędzy fazę jonitu i roztwór zależy między innymi od sumarycznego stężenia tych jonów w roztworze. Fakt ten ma w niektórych przypadkach bardzo duże znaczenie praktyczne, albowiem pozwala wyjaśnić zmianę kolejności sorpcji składników przy zmianie stężenia roztworu.

Okazało się, że zjawisko to można opisać, wychodząc z prawa działania mas, przy pomocy stosunkowo prostego aparatu matematycznego.

S y m b o l i k a :

n — oznacza jon n wartościowy, gdzie n przyjmuje wartości od I do IV;

$[R-\beta]$ — stężenie jonów o określonej wartościowości w fazie jonitu;

$[\beta]$ — stężenie jonów o określonej wartościowości w roztworze;

q — pojemność wymienna jonitu;

C_0 — całkowite stężenie jonów w roztworze;

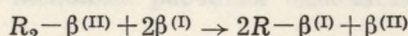
x — ułamek równoważnikowy jonów o określonej wartościowości zawartych w roztworze;

y — ułamek równoważnikowy jonów o określonej wartościowości zawartych w fazie jonitu;

- K — termodynamiczna stała równowagi wymiany jonowej;
 ψ — pozorna stała równowagi wymiany jonowej.

WYPROWADZENIE RÓWNAŃ OGÓLNYCH

Równowagę reakcji wymiany jonowej pomiędzy jonami $\beta^{(II)}$ i $\beta^{(I)}$ przebiegającej według równania:



definiuje następujące wyrażenie:

$$K = \frac{[R - \beta^{(I)}]^2 \cdot [\beta^{(II)}]}{[R_2 - \beta^{(II)}] \cdot [\beta^{(I)}]^2} \quad (1)$$

Z uwagi na stechiometryczny charakter procesu możemy zapisać:

$$\begin{aligned} [R - \beta^{(I)}] + [R_2 - \beta^{(II)}] &= q_0, \\ [\beta^{(I)}] + [\beta^{(II)}] &= C_0, \end{aligned}$$

co oznacza, że suma stężeń jonów zarówno w fazie jonitu, jak i w roztworze ma wartość stałą.

Bardziej użyteczną formę równania (1) otrzymamy przechodząc do wyrażenia stężeń za pomocą ułamków równoważnikowych, czyli:

$$\begin{aligned} [R - \beta^{(I)}] &= [y^{(I)}] \cdot q_0, \\ [R_2 - \beta^{(II)}] &= [y^{(II)}] \cdot q_0, \\ [\beta^{(I)}] &= [x^{(I)}] \cdot C_0, \\ [\beta^{(II)}] &= [x^{(II)}] \cdot C_0, \end{aligned}$$

ale

$$\begin{aligned} [y^{(I)}] + [y^{(II)}] &= 1, \\ [x^{(I)}] + [x^{(II)}] &= 1, \end{aligned}$$

stad:

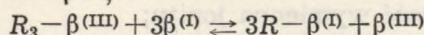
$$\begin{aligned} [R - \beta^{(I)}] &= [1 - y^{(II)}] \cdot q_0, \\ [R_2 - \beta^{(II)}] &= [y^{(II)}] \cdot q_0, \\ [\beta^{(I)}] &= [1 - x^{(II)}] \cdot C_0, \\ [\beta^{(II)}] &= [x^{(II)}] \cdot C_0. \end{aligned}$$

Po wstawieniu ostatnich zależności do równania (1) otrzymamy:

$$K \cdot \frac{C_0}{q_0} = \psi = \frac{[1 - y^{(II)}]^2 \cdot [x^{(II)}]}{[y^{(II)}] \cdot [1 - x^{(II)}]^2} \quad (2)$$

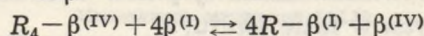
W podobny sposób znajdujemy dla:

a) pary jonów $\beta^{(III)} - \beta^{(I)}$;

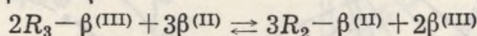


$$K \cdot \frac{C_0^2}{q_0^2} = \psi = \frac{[1 - y^{(III)}]^3 \cdot [x^{(III)}]}{[y^{(III)}] \cdot [1 - x^{(III)}]^3} \quad (3)$$

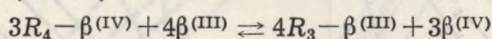
b) pary jonów $\beta^{(IV)} - \beta^{(I)}$



$$K \cdot \frac{C_o^3}{q_o^3} = \frac{[1 - y^{(IV)}]^4 \cdot [x^{(IV)}]}{[y^{(IV)}] \cdot [1 - x^{(IV)}]^4} \quad (4)$$

c) pary jonów $\beta^{(III)} - \beta^{(II)}$ 

$$K \cdot \frac{C_o}{q_o} = \psi = \frac{[1 - y^{(III)}]^3 \cdot [x^{(III)}]^2}{[y^{(III)}]^2 \cdot [1 - x^{(III)}]^3} \quad (5)$$

d) pary jonów $\beta^{(IV)} - \beta^{(III)}$ 

$$K \cdot \frac{C_o}{q_o} = \frac{[1 - y^{(IV)}]^4 \cdot [x^{(IV)}]^3}{[y^{(IV)}]^3 \cdot [1 - x^{(IV)}]^4} \quad (6)$$

e) pary jonów $\beta^{(IV)} - \beta^{(II)}$; podobnie jak w przypadku pary $\beta^{(III)} - \beta^{(I)}$.

Już pobieżny przegląd wymienionych wyżej równań pozwala stwierdzić, że o podziale jonów pomiędzy fazę jonitu i roztwór decydować będzie wartość funkcji $\psi (K, C_o, q_o)$.

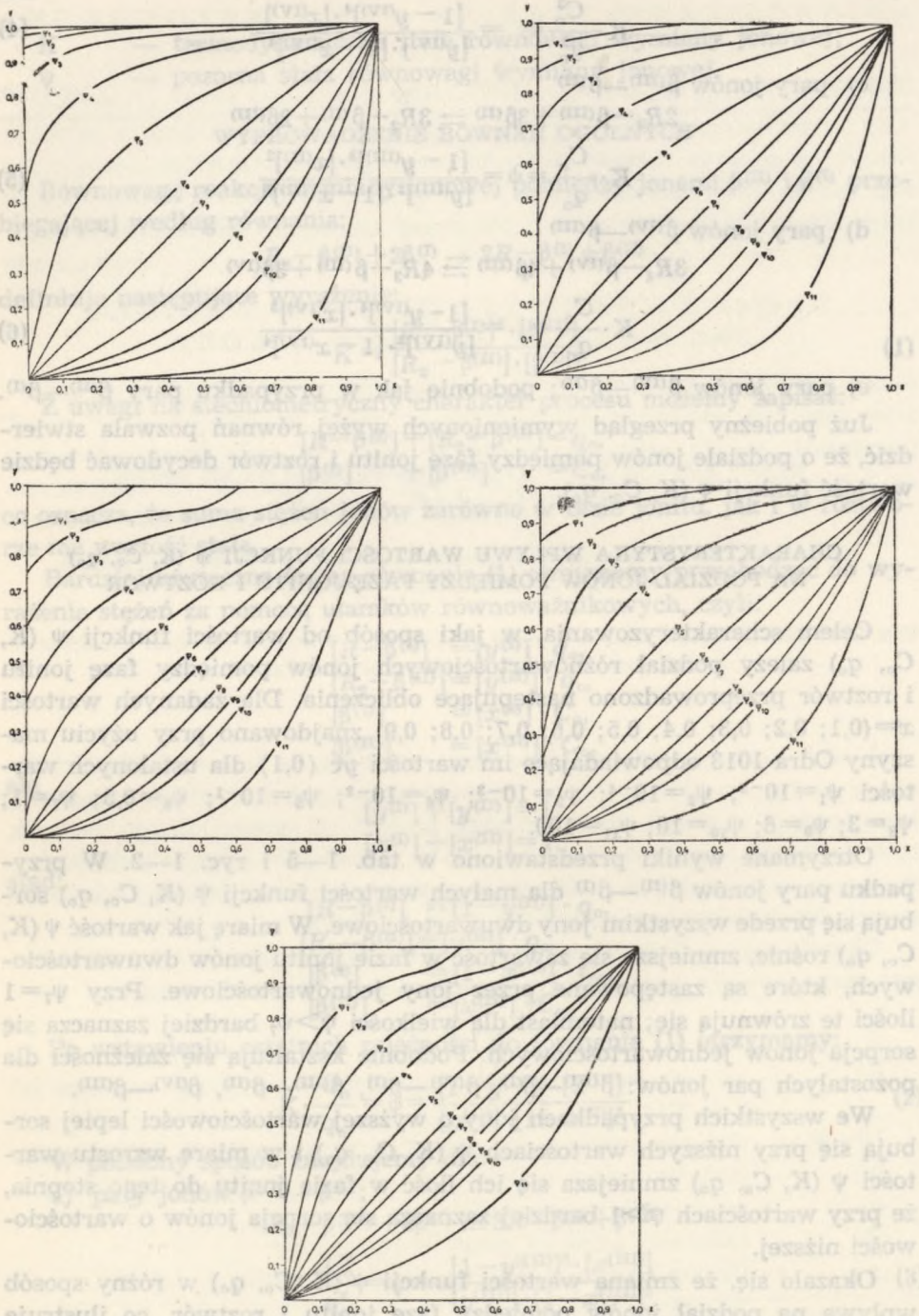
CHARAKTERYSTYKA WPŁYWU WARTOŚCI FUNKCJI $\psi (K, C_o, q_o)$ NA PODZIAŁ JONÓW POMIĘDZY FAZĘ JONITU I ROZTWÓR

Celem scharakteryzowania, w jaki sposób od wartości funkcji $\psi (K, C_o, q_o)$ zależy podział różnowartościowych jonów pomiędzy fazę jonitu i roztwór przeprowadzono następujące obliczenia. Dla zadanych wartości $x = (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9)$ znajdowano przy użyciu maszyny Odra 1013 odpowiadające im wartości $y \in (0,1)$ dla ustalonych wartości $\psi_1 = 10^{-5}$; $\psi_2 = 10^{-4}$; $\psi_3 = 10^{-3}$; $\psi_4 = 10^{-2}$; $\psi_5 = 10^{-1}$; $\psi_6 = 0,5$; $\psi_7 = 1$; $\psi_8 = 3$; $\psi_9 = 6$; $\psi_{10} = 10$; $\psi_{11} = 100$.

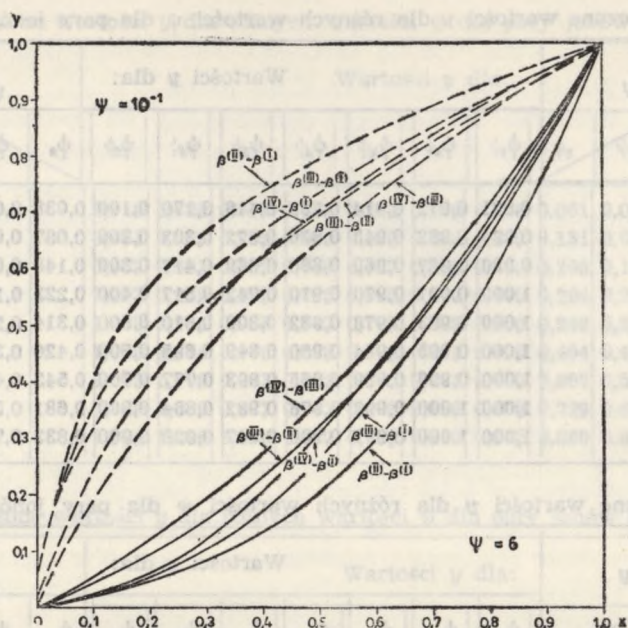
Otrzymane wyniki przedstawiono w tab. 1—5 i ryc. 1—2. W przypadku pary jonów $\beta^{(II)} - \beta^{(I)}$ dla małych wartości funkcji $\psi (K, C_o, q_o)$ sorbuje się przede wszystkim jony dwuwartościowe. W miarę jak wartość $\psi (K, C_o, q_o)$ rośnie, zmniejsza się zawartość w fazie jonitu jonów dwuwartościowych, które są zastępowane przez jony jednowartościowe. Przy $\psi_7 = 1$ ilości te zrównują się; natomiast dla wielkości $\psi > \psi_7$ bardziej zaznacza się sorpcja jonów jednowartościowych. Podobnie kształtują się zależności dla pozostałych par jonów: $\beta^{(III)} - \beta^{(I)}$, $\beta^{(IV)} - \beta^{(I)}$, $\beta^{(III)} - \beta^{(II)}$, $\beta^{(IV)} - \beta^{(III)}$.

We wszystkich przypadkach jony o wyższej wartościowości lepiej sorbuje się przy niższych wartościach $\psi (K, C_o, q_o)$ i w miarę wzrostu wartości $\psi (K, C_o, q_o)$ zmniejsza się ich ilość w fazie jonitu do tego stopnia, że przy wartościach $\psi > 1$ bardziej zaznacza się sorpcja jonów o wartościowości niższej.

Okazało się, że zmiana wartości funkcji $\psi (K, C_o, q_o)$ w różny sposób wpływa na podział jonów pomiędzy fazę jonitu i roztwór, co ilustruje ryc. 2, gdzie wykreślono krzywe podziału dla wszystkich par jonów.



Ryc. 1. Równowagi wymiany jonowej dla różnych wartości ψ



Ryc. 2. Porównanie krzywych równowagi wymiany jonowej dla różnych par jonów

WNIOSKI

Celem rozważań przeprowadzonych w tej pracy było określenie na drodze teoretycznej wpływu stężenia roztworu na podział dwóch różnowartościowych jonów pomiędzy fazę jonitu i roztwór.

Wychodząc z prawa działania mas, udowodniono, że wartość funkcji ψ (K , C_0 , q_0) ma wpływ na ten podział. Ponieważ termodynamiczna stała równowagi wymiany jonowej K , jak również pojemność wymienna jonitu q_0 są w zasadzie wielkościami niezmiennymi, przeto zasadniczym parametrem, poprzez który możemy modyfikować podział jonów, jest ich sumaryczne stężenie w roztworze.

Jak wynika z przytoczonych w pracy rycin, wpływ ten najwyraźniej zaznacza się dla pary $\beta^{(II)}-\beta^{(I)}$, a najslabiej dla pary $\beta^{(IV)}-\beta^{(III)}$.

Przytoczone w pracy obliczenia mogą stanowić podstawę do optymalizacji procesów jonowymiennych z udziałem tego typu par jonów (np. optymalizacja procesu zmiękczenia wody bądź usuwania miedzi ze ścieków itp.).

Tab. 1. Obliczone wartości y dla różnych wartości ψ dla pary jonów $\beta^{(II)}-\beta^{(I)}$

$x \backslash y$	Wartości y dla:										
	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7	ψ_8	ψ_9	ψ_{10}	ψ_{11}
0,1	0,991	0,972	0,914	0,753	0,418	0,170	0,100	0,038	0,020	0,012	0,001
0,2	0,994	0,982	0,945	0,836	0,572	0,303	0,200	0,087	0,047	0,029	0,003
0,3	0,996	0,987	0,960	0,880	0,669	0,417	0,300	0,148	0,085	0,055	0,006
0,4	1,000	0,991	0,970	0,910	0,742	0,517	0,400	0,223	0,138	0,092	0,011
0,5	1,000	0,993	0,978	0,932	0,800	0,610	0,500	0,314	0,209	0,146	0,019
0,6	1,000	0,995	0,984	0,950	0,849	0,695	0,600	0,420	0,303	0,225	0,035
0,7	1,000	0,996	0,989	0,965	0,893	0,777	0,700	0,543	0,426	0,339	0,068
0,8	1,000	1,000	0,993	0,978	0,932	0,854	0,800	0,681	0,582	0,500	0,146
0,9	1,000	1,000	0,997	0,990	0,967	0,928	0,900	0,833	0,773	0,718	0,364

Tab. 2. Obliczone wartości y dla różnych wartości ψ dla pary jonów $\beta^{(III)}-\beta^{(II)}$

$x \backslash y$	Wartości y dla:										
	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7	ψ_8	ψ_9	ψ_{10}	ψ_{11}
0,1	0,959	0,913	0,819	0,640	0,360	0,162	0,100	0,040	0,021	0,013	0,001
0,2	0,971	0,938	0,869	0,774	0,497	0,285	0,200	0,096	0,055	0,035	0,004
0,3	0,978	0,952	0,899	0,792	0,592	0,392	0,300	0,168	0,105	0,070	0,009
0,4	1,000	0,963	0,921	0,835	0,669	0,490	0,400	0,255	0,174	0,124	0,018
0,5	1,000	0,971	0,938	0,870	0,736	0,582	0,500	0,356	0,265	0,203	0,036
0,6	1,000	0,978	0,953	0,901	0,796	0,671	0,600	0,469	0,377	0,309	0,074
0,7	1,000	1,000	0,967	0,929	0,851	0,756	0,700	0,591	0,510	0,444	0,156
0,8	1,000	1,000	0,979	0,954	0,903	0,839	0,800	0,721	0,659	0,607	0,318
0,9	1,000	1,000	1,000	0,978	0,953	0,920	0,900	0,858	0,824	0,793	0,596

Tab. 3. Obliczone wartości y dla różnych wartości ψ dla pary jonów $\beta^{(IV)}-\beta^{(III)}$

$x \backslash y$	Wartości y dla:										
	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7	ψ_8	ψ_9	ψ_{10}	ψ_{11}
0,1	0,912	0,846	0,736	0,562	0,322	0,155	0,100	0,043	0,023	0,014	0,002
0,2	0,934	0,884	0,799	0,659	0,449	0,273	0,200	0,105	0,063	0,041	0,005
0,3	1,000	0,908	0,839	0,724	0,543	0,377	0,300	0,184	0,123	0,087	0,012
0,4	1,000	0,926	0,870	0,776	0,623	0,474	0,400	0,279	0,205	0,156	0,028
0,5	1,000	0,941	0,897	0,821	0,695	0,566	0,500	0,384	0,307	0,251	0,062
0,6	1,000	1,000	0,921	0,862	0,761	0,656	0,600	0,498	0,425	0,370	0,133
0,7	1,000	1,000	0,943	0,899	0,824	0,744	0,700	0,617	0,557	0,508	0,260
0,8	1,000	1,000	1,000	0,934	0,885	0,830	0,800	0,742	0,698	0,661	0,452
0,9	1,000	1,000	1,000	1,000	0,943	0,916	0,900	0,870	0,846	0,826	0,703

Tab. 4. Obliczone wartości y dla różnych wartości ψ dla pary jonów $\beta^{(III)}-\beta^{(II)}$

$x \backslash y$	Wartości y dla:										
	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7	ψ_8	ψ_9	ψ_{10}	ψ_{11}
0,1	0,915	0,829	0,678	0,462	0,244	0,134	0,100	0,061	0,045	0,035	0,012
0,2	0,951	0,899	0,799	0,630	0,405	0,254	0,200	0,131	0,098	0,078	0,027
0,3	0,967	0,931	0,859	0,728	0,527	0,366	0,300	0,208	0,161	0,131	0,048
0,4	0,977	0,950	0,897	0,796	0,625	0,470	0,400	0,294	0,235	0,196	0,076
0,5	1,000	0,964	0,925	0,847	0,707	0,568	0,500	0,389	0,322	0,276	0,117
0,6	1,000	0,974	0,946	0,888	0,779	0,661	0,600	0,494	0,424	0,373	0,177
0,7	1,000	1,000	0,963	0,922	0,842	0,751	0,700	0,607	0,541	0,490	0,267
0,8	1,000	1,000	0,977	0,952	0,900	0,836	0,800	0,729	0,675	0,632	0,408
0,9	1,000	1,000	1,000	0,977	0,952	0,919	0,900	0,860	0,828	0,801	0,633

Tab. 5. Obliczone wartości y dla różnych wartości ψ dla pary jonów $\beta^{(IV)}-\beta^{(III)}$

$x \backslash y$	Wartości y dla:										
	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7	ψ_8	ψ_9	ψ_{10}	ψ_{11}
0,1	0,767	0,639	0,481	0,320	0,188	0,122	0,100	0,072	0,058	0,050	0,024
0,2	0,865	0,778	0,654	0,498	0,336	0,237	0,200	0,150	0,124	0,107	0,054
0,3	0,910	0,847	0,752	0,619	0,459	0,346	0,300	0,234	0,198	0,174	0,091
0,4	0,936	0,891	0,818	0,709	0,564	0,449	0,400	0,325	0,280	0,250	0,139
0,5	1,000	0,921	0,866	0,779	0,656	0,549	0,500	0,421	0,372	0,338	0,201
0,6	1,000	0,944	0,903	0,838	0,737	0,645	0,600	0,524	0,475	0,438	0,282
0,7	1,000	1,000	0,934	0,887	0,812	0,738	0,700	0,634	0,588	0,553	0,389
0,8	1,000	1,000	1,000	0,929	0,879	0,828	0,800	0,749	0,713	0,684	0,533
0,9	1,000	1,000	1,000	1,000	0,942	0,915	0,900	0,872	0,850	0,832	0,730

РЕЗЮМЕ

В настоящее время появились экспериментальные работы о сильном влиянии суммарной концентрации ионов в растворе на их деление между фазами ионит и раствор. Изучение этих отношений имеет важное значение для оптимизации таких ионообменных процессов, которые заключаются в ведении в фазу ионита ионов другой валентности, например: при смягчении воды, удалении меди из сточных вод и т.п.

В данной работе за исходный пункт рассуждений принят закон действия масс. Определенное „кажущееся постоянное равновесие“ ионообмена есть функцией термодинамической постоянной K , емкости ионита q_0 и суммарной концентрации ионов C_0 в растворе.

Учитывая, что K и q_0 , в принципе, являются постоянными величинами, можно принять, что C_0 является тем параметром, при помощи которого можно регулировать ход ионообмена.

Точные пределы изменений подсчитаны на счетной цифровой машине „Odra” 1013. Полученные результаты представлены в таблицах и на чертежах. Эти результаты подтверждают экспериментальные наблюдения, а именно то, что при небольших концентрациях ионит с большей интенсивностью поглощают ионы с большей валентностью, а при больших концентрациях — ионы с меньшей валентностью.

SUMMARY

Until now there have been known experimental works demonstrating the strong influence of total concentration of ions in the solution on their distribution between the phases of an exchanger and solution. Thorough knowledge of these relations is of basic importance for the optimalization of such ion exchange processes which depend on the introduction of ions of different valency into the phase of an ion exchanger as it takes place, for instance, in the softening of water, removal of copper from industrial waste waters etc.

In the present paper, the law of mass action was taken for a starting point of the discussion. The "apparent equilibrium constant" of ion exchange, which was defined in this work, is a function of thermodynamic constant K , of exchange capacity of an ion exchanger q_0 and total concentration of ions C_0 in the solution. As K and q_0 are, in fact, constant parameters it can be accepted that C_0 is the parameter by means of which the course of ion exchange can be regulated.

Numerical calculations which were made on the computer Odra 1013 permitted to precisely determine the range of changes. The results obtained were presented in diagrams and tables, and they were in agreement with experimental observations, namely with the fact that at low concentrations the ions of higher valency are favoured by an ion exchanger, whereas at high concentrations the ions of lower valency.