

СОРБЦИЯ Cu (II)-ИОНОВ КОМПЛЕКСИТОМ НА ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛА

Каттаев Нуритдин Тураевич

канд. хим. наук, Центр высоких технологий,
100174, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Талабалар шахарчаси, дом № 3^А
E-mail: ntkattaev@gmail.com

Маматкулов Шавкат Исраилович

канд. физ.-мат. наук, Центр высоких технологий,
100174, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Талабалар шахарчаси, дом № 3^А
E-mail: mi-shavkat@yandex.ru

Ихтиярова Гулнора Акмаловна

д-р. хим. наук, Бухарский государственный университет,
200117, Узбекистан, г. Бухара, ул. М. Икбол, 11
E-mail: gulnora74@mail.ru

Маматова Шахноза Бердикобиловна

преподаватель, Каршинский государственный университет,
180103, Узбекистан, г. Карши, ул. Кучабог, 17
E-mail: shahnoza.mamatova.88@mail.ru

THE SORPTION OF Cu (II) IONS BY THE CHELATING RESIN BASED ON ACRYLONITRILE

Nuriddin Kattaev

candidate of Chemical Sciences, Centre of High Technologies,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Talabalar Shaxarchasi Street, 3A

Shavkat Mamatkulov

candidate of Physico-Mathematical Sciences, Centre of High Technologies,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Talabalar Shaxarchasi Street, 3A

Gulnora Ikhtiyarova

doctor of Chemical Sciences, Bukhara State University,
200117, Uzbekistan, Bukhara, M. Iqbol Street, 11
E-mail: gulnora74@mail.ru

Shakhnoza Mamatova

lecturer, Karshi State University,
180103, Uzbekistan, Karshi, Kuchabog Street, 17

АННОТАЦИЯ

В данной работе изучена сорбция ионов меди (II) слабоосновным анионом в интервале температур 20–30⁰С. Показано, что с повышением температуры реакционной среды увеличивается сорбция ионов меди (II). Такое явление наблюдается при химической сорбции, а изотермы сорбции можно описывать уравнением Ленгмюра. Значения константы равновесия сорбции довольно высокие, которые свидетельствуют о селективности процесса. Выяснено, что процесс сорбции ионов меди (II) на анионите осуществляется самопроизвольно с уменьшением свободной энергии Гиббса, энтальпии реакции и энтропии системы.

Для выяснения природы функциональных групп сняты Раман-спектры комплекса ионов меди (II) с полимерной ячейкой с использованием квантово-химических методов на базе пакета GAUSSIAN. В области колебаний группы C-NH₂ (800-1800 см⁻¹) характерно нарастание низкочастотных компонентов в спектрах комплекса, которое свидетельствует об участии функциональных групп в образовании комплекса. Геометрия молекул оптимизирована методом Меллера – Плессета (MP2) в комбинации базисных волновых функций 6-31G (d,p). Детальное изучение процесса сорбции в рамках построенной теоретической модели, а также сопоставление результатов эксперимента с литературными данными позволяют заключать вывод о том, что в образовании комплекса участвуют как аминные, так и иминные группы ионита. Характер изменения термодинамических функций (изменение свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии) показывает высокое сродство анионита по отношению к ионам меди (II) из водных растворов, что свидетельствует о перспективности сорбента для практического применения.

ABSTRACT

In this work thermodynamic parameters of copper ion (II) sorption on a weakly basis anion exchanger were studied at the temperature range of 20 - 30°C. It is shown that the sorption efficiency of the copper ion (II) on anion exchanger increases by increasing the temperature of the reaction medium. This fact is recognized that usually arises at the chemical sorption process and thus sorption isotherms can be described by the Langmuir equation. The value of equilibrium constant of sorption process is quite high, which indicates the selectivity of the process. It was found that the process of sorption of copper (II) ions on the anion exchanger occurs spontaneously with a decreasing of the Gibbs free energy, enthalpy and entropy of the system.

To elucidate the nature of the system functional groups the Raman spectra of the copper (II) ions in the polymer cell were studied employing quantum chemical methods. The geometry of the molecules is optimized in Moller - Plesset (MP2) theory level in combination 6-31G basis wave functions (d, p). In the oscillation spectra of C-NH₂ (800-1800 cm⁻¹) we observe characteristic increase in amplitudes of low-frequency components in the complex spectra, indicating direct participation of the functional groups in formation of the complex. The detailed understanding afforded by this theoretical model and close match between the experimental and theoretical results allow us to conclude that in complex formation participates both amine and imine groups. The thermodynamic functions (Gibbs free energy, enthalpy and entropy) behavior shows a high affinity of the anion exchanger with respect to the copper ions (II) from aqueous solutions, indicating that the obtained anion exchanger has promising perspectives in practical application.

Ключевые слова: сополимер, модификация, комплексит, потенциометрическое титрование, статическая обменная емкость, сорбция, термодинамические функции.

Keywords: copolymer, modification, chelating resin, potentiometric titration, static exchange capacity, sorption, thermodynamic functions.

I. Введение

Исследование процесса сорбции ионов меди (II) комплекситом необходимо для выяснения его природы и построения общей теории избирательности. С практической точки зрения сорбция ионов меди химически-активным полимером может применяться при очистке сточных вод металлургических и нефтехимических производств, при обогащении обедненных руд, при концентрировании и выделении меди как ценного для промышленности химического компонента. Несмотря на тот факт, что изучению сорбционного взаимодействия соединений меди (II) с полимерной матрицей уделено большое внимание, актуальным остается вопрос о практическом применении этого процесса.

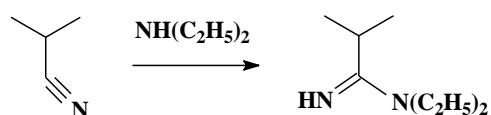
В литературе имеются немало работ, указывающих на высокую селективность к ионам цветных металлов низкоосновных промышленных ионитов, синтезированных на основе полиэтиленполиаминов [4-6]. Среди них наибольшей селективностью к ионам меди обладает анионит АН-31. По мнению Салдадзе К.М. и др. [4, с. 36] это связано с различным соотношением в структуре первичных, вторичных и третичных амино-групп, координационные свойства которых понижаются в ряду -NH₂>=NH>≡N.

Для изучения взаимодействия иона меди с ионитами необходимо определить термодинамические и кинетические характеристики системы. В этой связи, определенный интерес представляет изучение термодинамики равновесия комплексообразования в системе ионит - Cu (II) в водных растворах, которое является целью данного исследования.

II. Методика эксперимента и детали компьютерного моделирования

В качестве комплексообразующего полимера был использован новый гранулированный анионит, полученный химической модификацией сополимера

акрилонитрила с дивинилбензолом под воздействием диэтиламина (ДЭА) по следующей схеме [2, с. 37]:



Методом потенциометрического титрования определены кислотно-основные характеристики анионита. Найденное значение кажущейся константы кислотно-основного равновесия (рК) равно 5,3. Статическую обменную емкость (СОЕ) определяли известными методами, которая по 0,1 н HCl составляет 7 мг-экв/г.

Взаимодействие ионов меди (II) с анионитом изучено статистическим методом. Концентрацию ионов меди контролировали стандартными методами количественного анализа.

Для определения термодинамических параметров сорбции ионов меди (II) были построены изотермы сорбции при значениях температур: 20, 25 и 30°C. Термодинамические функции были определены графическим методом из зависимости констант равновесия от температуры $\Delta G = -RT \ln K$, построением графика в координатах $R \ln K - 1/T$. При этом можно пренебречь зависимостью энтальпии реакции от температуры. Такое допущение справедливо для выбранного нами достаточно узкого температурного интервала. Используя найденное значение ΔH , рассчитывали $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$.

Раман-спектры комплекса ионов меди (II) с полимерной ячейкой были получены с использованием квантово-химических методов на базе пакета GAUSSIAN [8]. Геометрия молекул оптимизирована методом Меллера - Плессета (MP2) в комбинации базисных волновых функций 6-31G (d,p). Раман-спектры комплекса рассчитаны в водной среде, в

приближении поляризуемой непрерывной среды (polarisable continuum model) при температуре 300 К.

III. Результаты и их обсуждение

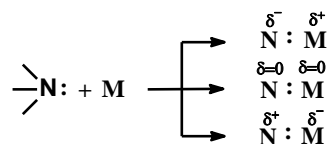
Природа функциональных групп ионитов такова, что при их контакте с ионами металлов могут реализовываться два предельных типа химических связей:

а) ионная связь (ионогенные группы удерживают ионы металлов вследствие ион-ионного взаимодействия);

б) координационная связь, образующаяся в результате одинакового обобществления неподеленной пары одного из атомов ионогенных групп ионита и вакантной орбитали иона металла (неполярная ковалентная связь).

В реальных процессах сорбции ионов металлов ионитами сравнительно редко образуется чисто ионная или неполярная ковалентная связь – чаще всего реализуется промежуточная связь с неравным обобществлением электронов.

При сорбции катионов переходных металлов азотсодержащими анионитами сорбция происходит в результате перекрытия двухэлектронной орбитали атома азота с вакантной орбиталью иона переходного металла. Возможные варианты распределения электронной плотности можно представить следующим образом [7, с. 53]:



На рис. 1. представлена модель комплекса иона меди (II) с элементарной полимерной ячейкой. Модель показывает, что в образовании комплекса участвуют как аминная, так и иминная группы. Активное участие азотсодержащих групп также подтверждается Рамановскими спектрами элементарной ячейки полимера и его комплекса с ионом меди (II), приведенные на рис. 2.

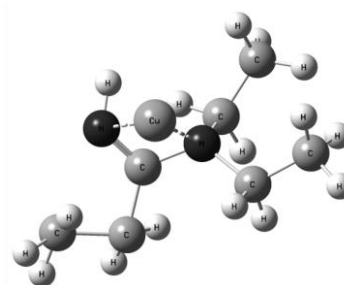


Рисунок 1. Модель комплекса иона меди (II) с элементарной полимерной ячейкой

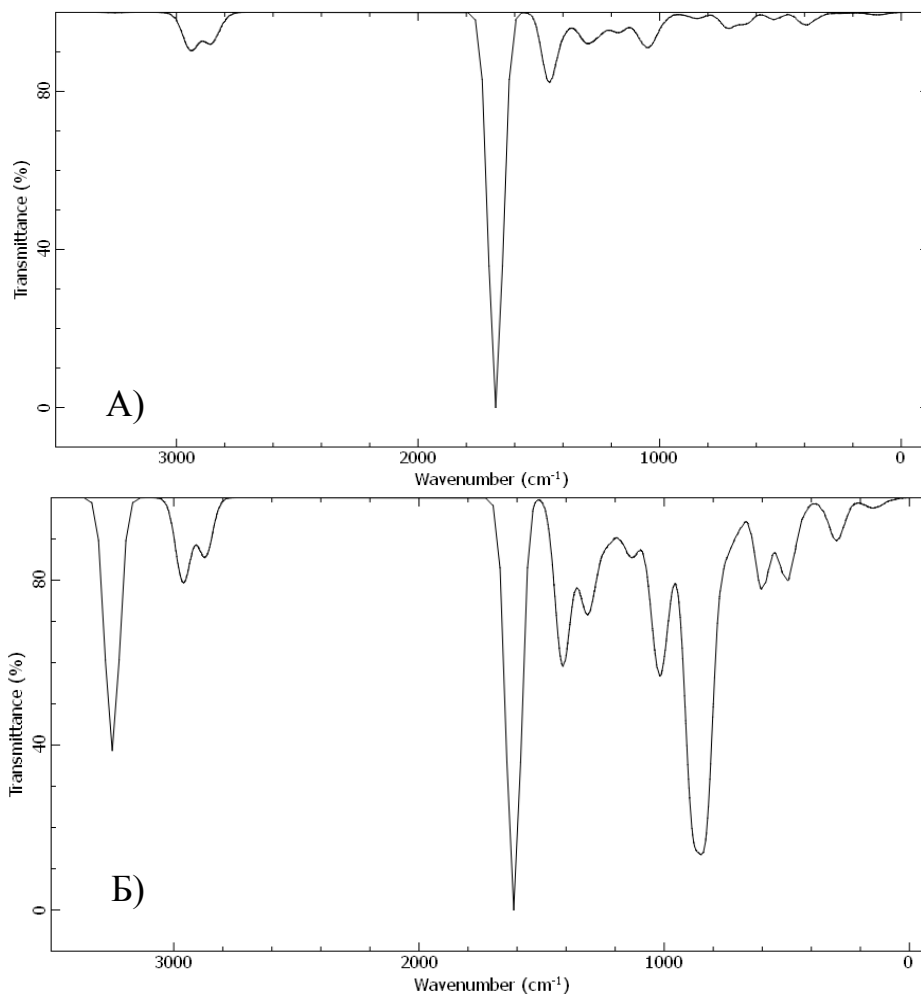


Рисунок 2. Рамановские спектры элементарной ячейки полимера (А) и его комплекса с ионом меди (II) (Б)

В области колебаний группы C-NH₂ (800-1800 см⁻¹) характерно нарастание низкочастотных компонентов в спектрах комплекса, которое свидетельствует об участии групп в образовании комплекса. В области колебаний C=NH (~900 см⁻¹) группы наблюдается увеличение интенсивности без дополнительного смещения полос, что указывает на присутствие нового поглощения из-за формирования комплекса с переносом заряда.

На рис. 3 представлена зависимость сорбции ионов меди на анионите при различных температурах.

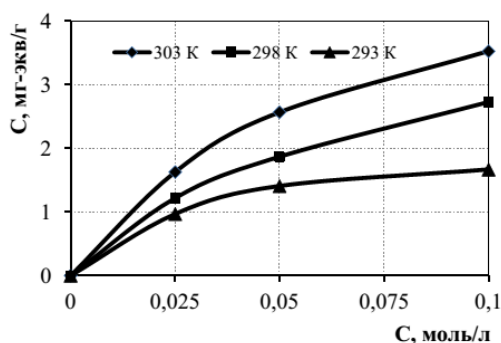


Рисунок 3. Зависимость сорбции ионов меди (II) на анионите при различных температурах, время сорбции – 24 часа

Как видно из рис. 3, с повышением температуры реакционной среды увеличивается сорбция ионов меди (II). Такое явление наблюдается при химической сорбции, а изотермы сорбции можно описывать уравнением Ленгмюра.

На рис. 4 представлена зависимость 1/Г от 1/С для процесса сорбции ионов Cu²⁺ сорбентом при различных температурах, на основании которой находили величины максимальной сорбции Г_∞ [2, с. 58].

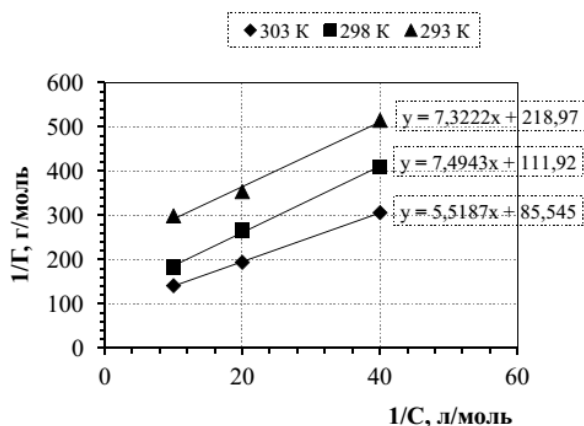


Рисунок 4. Равновесие в системе анионит – ионы меди (II), представленное в виде зависимости 1/Г от 1/С

Список литературы:

1. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М., Маматкулов Ш.И. Изучение комплексообразования ионов меди (II) и нового анионита. // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. – 2015. – №6. – С. 56-60.
2. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М., Мусаев У.Н. Модификация сополимеров акрилонитрила с целью получения гранулированных сорбентов // Вест. Национального университета Узбекистана. – 2005. – №4. – С. 36-38.

В таблице представлены найденные значения изменения термодинамических функций процесса сорбции. Из представленных в таблице данных видно, что значения константы равновесия сорбции довольно высокие, которые свидетельствуют о селективности процесса и перспективности нового анионита для извлечения ионов меди (II) из различных промышленных сточных вод.

Таблица 1.

Термодинамические параметры сорбции ионов меди (II) на анионите

Т, К	Г _∞ ·10 ³	К	ΔG, Дж/моль	ΔH, Дж/моль	ΔS, Дж/моль·град
293	4,57	29,9	-8277,2	-48198	-136,25
298	8,93	14,9	-6697,8		-139,26
303	11,69	15,5	-6904,6		-136,28

Видно также, что процесс сорбции ионов меди (II) на анионите осуществляется самопроизвольно с уменьшением свободной энергии Гиббса, энтальпии реакции и энтропии системы [3]. Изменение энтропии системы при комплексообразовании связано с протеканием конкурирующих различных процессов: разрушением сольватных оболочек лигандных групп полимера, вытеснением молекул низкомолекулярного лиганда из первой координационной сферы металла и образованием хелатных структур. Уменьшение энтропии системы, вследствие потери конфигурационной энтропии из-за увеличения жесткости полимерной матрицы при внедрении лигандных групп анионита в первую координационную фазу металла с образованием достаточно хелатных структур, по-видимому, превалирует над суммарным вкладом факторов, ответственных за уменьшение упорядоченности системы.

Таким образом, квантово-химическим методом анализа сравнительных колебательных спектров свободной полимерной ячейки и комплекса выяснено, что ион меди формирует комплекс с иминной и аминной группами с переносом заряда.

Процесс сорбции ионов меди (II) из водных растворов на химически активном полимере в зависимости от температуры возрастает, что указывает на химический характер процесса. Отмечено, что полученные изотермы сорбции адекватно описываются уравнением Ленгмюра.

Результаты изучения термодинамических функций показывают высокое сродство анионита по отношению к ионам меди (II) из водных растворов, что свидетельствует о перспективности сорбента для практического применения.

3. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М., Рамазанов А.Х. Исследование процесса сорбции ионов меди (II) новым комплекситом на основе акрилонитрила // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* 2016. № 8(26). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3457> (дата обращения: 28.09.2016)
4. Копылова В.Д., Салдадзе К.М., Асамбадзе Г.Д. Исследование полимерных хелатов полиэтиленполиамина (ПЭПА) с некоторыми катионами переходных металлов. // *Журн. приклад. химии.* – 1971. – Т.44, №11. – С.2512-2518.
5. Копылова В.Д., Салдадзе К.М., Асамбадзе Г.Д. Комплексообразующие свойства анионитов на основе полиэтиленполиаминов. // *Журн. аналит. химии.* – 1971. – Т.26, №1. – С.31-38.
6. Копылова В.Д., Салдадзе К.М., Асамбадзе Г.Д. и др. Равновесие сорбции катионов анионитами, синтезированными на основе полиэтиленполиаминов. // *Журн. аналит. химии.* – 1970. – Т.25, №7. – С. 1287-1289.
7. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия, 1980. – 336 с.
8. Frisch M.J. et al. Gaussian09 Revision D.01, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.