

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИОНОБМЕННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Бекчанов Давронбек Жумазарович

*старший научный сотрудник, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
100174, Узбекистан, Ташкент, ул. Университетская, дом 4*

Сагдиев Наиль Жадитович

*канд. хим. наук, доцент, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
100174, Узбекистан, Ташкент, ул. Университетская, дом 4
E-mail: n_sagdiev@mail.ru*

Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич,

*д-р хим. наук, профессор, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
100174, Узбекистан, Ташкент, ул. Университетская, дом 4*

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ANION EXCHANGE SORBENT ON THE BASIS OF POLYVINYL CHLORIDE

Davronbek Bekchanov

*Senior Research Scientist,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Universitetskaja street, 4*

Nail Sagdiev

*Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Universitetskaja street, 4*

Mukhtarjon Mukhamediev

*Professor, Doctor of Chemical Sciences,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Universitetskaja street, 4*

АННОТАЦИЯ

Взаимодействием гранулированного поливинилхлорида с полиэтиленполиамином синтезирован новый анионит. Определены его физико-химические параметры. На примере сорбции ионов Cr(VI) изучены анионообменные свойства полученного ионита. При испытании данного сорбента в технологических условиях было установлено, что он не теряет своих сорбционных свойств при десятикратном использовании.

ABSTRACT

A new anion exchanger was synthesized by the reaction of granulated polyvinyl chloride (PVC) with polyethylene polyamine. The physicochemical parameters of the sorbent were determined. Anion-exchange properties of the newly synthesized ion exchanger were studied by the sorption of Cr(VI) ions. It was found that it does not lose its sorption properties even at tenfold use in the test of the sorbent in technological conditions.

Ключевые слова: поливинилхлорид; полиэтиленполиамин; модификация; физико-химические свойства; анионит; хемосорбция; бихромат ионы.

Keywords: polyvinyl chloride; polyethylene polyamine; modification; physicochemical properties; anion exchange resin; chemisorption; dichromate ions.

Введение

Проблема очистки технологических сточных вод, содержащих в себе высокотоксичные и дорогостоящие соли шестивалентного хрома, вызывает трудности у для многих предприятий производящих или использующих эти соли. Загрязнение водных объектов соединениями хрома обусловлено их выносом со сточными водами текстильных и кожевенных

фабрик, а также химических производств, занимающихся переработкой хромитовых руд [1]. Большинство машиностроительных предприятий имеют в своем составе гальванические цеха или технологические участки нанесения гальванопокрытий [2, 3, 8]. Гальванические производства являются одними из крупных потребителей цветных металлов и воды и

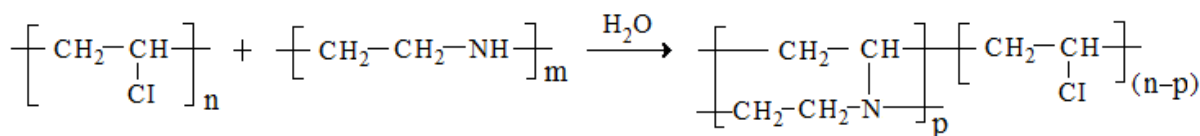
отличаются высокими объемами жидких отходов. К наибольшему загрязнению природных вод, соединениями хрома, приводит недостаточно тщательная очистка промывных вод цехов и участков хромирования.

Ионообменные сорбенты широко используются в гидрометаллургии, очистке сточных вод от ионов тяжёлых металлов и др. К их числу относятся аниониты, которые применяются в химической промышленности [6, 7] при водоподготовке.

Целью данной работы является синтез нового анионита модификацией гранулированного поливинилхлорида (ПВХ) полиэтиленполиамином (ПЭПА), изучение его физико-химических и сорбционных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза сорбента использовали поливинилхлорид пластикат и полиэтиленполиамин. На начальном этапе поливинилхлорид модифицировался полиэтиленполиамином при 80°C в течении 2 часов. Затем полученное вещество нагревали в герметичных условиях в течении 3 часов при 140°C. Полученный полимер отфильтровывали, промывали деионизированной водой и сушили до постоянной массы. Синтезированный носитель имел статическую объёмную ёмкость по HCl равную 5,38 мг-экв/г.



Для изучения состава полученного анионита был изучен его элементный состав. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Количественный анализ элементов в анионите ППЭ-1

Сорбент	Результаты элементного анализа, %			
	C	H	Cl	N
ППЭ-1	69,59	8,84	14,47	7,1

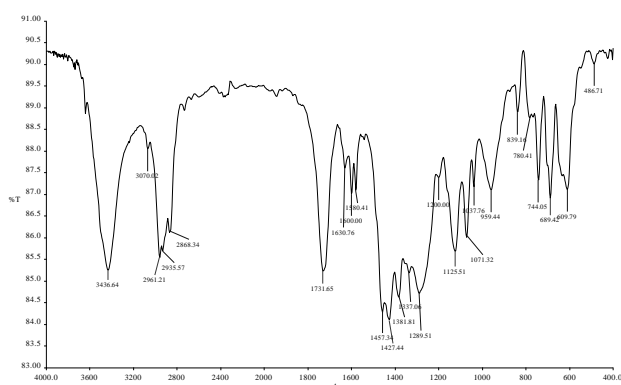


Рисунок 1. ИК- спектр поливинилхлорида

Для изучения сорбционных свойств синтезированного носителя навеску 0,2 г сорбента помещали в 50 мл раствора дихромата аммония различной концентрации. Содержание ионов до и после сорбции определяли спектрофотометрическим методом. Для этого был разработан спектрофотометрический метод определения ионов бихромата из искусственных растворов. Анализ проводили на Микропланшетном ридере Enspire Perkin Emler (USA) при длине волны 540 нм. ИК- спектры регистрировали на Specord IR – 75 (Германия) ИК-спектрометре

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и анализ сорбента

Из литературных источников известно, что модификация поливинилхлорида аминами протекает в очень жёстких условиях. При использовании низкомолекулярных летучих аминов процесс протекает при очень высоком давлении, требующем специального оборудования. Поэтому мы синтезировали новый сорбент модификацией поливинилхлорида высокомолекулярным нелетучим амином - полиэтиленполиамином. В результате был получен анионообменный сорбент [5].

Схема реакции получения анионита имеет следующий вид:

Из таблицы 1 видно, что в полученном соединении присутствуют атомы азота, придающие сорбенту анионообменные свойства. Степень превращения, рассчитанная по элементному составу, составляет 55%, что соответствует её значению найденному по СОЕ.

Для идентификации строения полученного анионита были проведены ИК- спектроскопические исследования. На рис. 1-2 представлены ИК- спектры исходного полимера и полученного анионита.

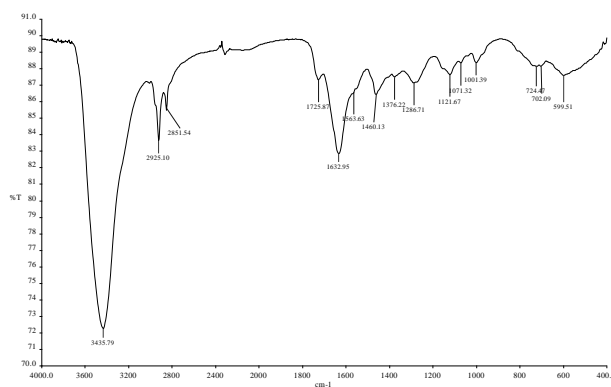


Рисунок 2. ИК- спектр анионита ППЭ-1

Как видно из рисунков 1 и 2 на ИК - спектрах ПВХ, модифицированного полиэтиленполиамином, наблюдается уменьшение полос поглощения в области 609 - 744 см⁻¹ соответствующие валентным колебаниям групп С-Cl, это свидетельствует об уменьшении количественного содержания этих групп в макромолекуле. В их спектрах появляются полосы деформационных колебаний N-H (1460-1570 см⁻¹) и валентных колебаний С-N связей

(1070-1290 см⁻¹), что свидетельствует о химическом взаимодействии ПВХ с полиэтиленполиамином [4].

Физико-химические свойства полученного анионообменного сорбента (ППЭ-1) определены в Центральной заводской лаборатории АО "МАХАМ-СНІРСНІQ".

В таблице 2 представлен сравнительный анализ физико-химических свойств сорбента ППЭ-1 с аналогичным зарубежным анионитом АН-31.

Таблица 2.

Физико-химические характеристики анионитов марки АН-31 и ППЭ-1

Наименование показателя	Норма для марки и сорта	
	АН-31	ППЭ-1
Внешний вид	Зерна желтого цвета	Зерна коричневого цвета
Гранулометрический состав:		
а) размер зерен, мм.	0,4 – 2,0	0,4 – 2,0
б) коэффициент однородности.	0,3	0,3
Содержание влаги в сухом состоянии %.	5	4,7
Удельный объем в –ОН ⁻ форме см ³ /г.	3,3±0,2	3,04±0,2
Полная статическая объемная емкость, мг-экв/мл.	2,60	2,50
Динамическая обменная емкость, г · экв/м ³ .	1280	1350
Осмотическая стабильность, %	85,0	90,0
Механическая прочность, %.	90-95	90-98
Ионная форма	Хлоридная	Хлоридная

Как видно из таблицы 2, значения динамической обменной емкости и осмотической стабильности полученного нового анионита на основе поливинилхлорида (ППЭ-1), сопоставимы с параметрами используемого в промышленной водоподготовке сорбента АН-31.

Сорбция хромат ионов полученным анионитом

С целью определения сорбционной способности анионита ППЭ-1 изучена сорбция ионов Cr(VI) из растворов дихромата аммония в статических условиях.

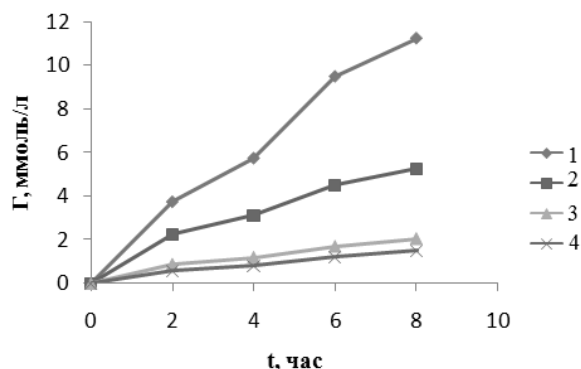


Рисунок 3. Кинетика сорбции ионов Cr(VI) ионитом ППЭ-1. 1, 2, 3, 4- исходная концентрация дихромата 50; 25; 10; 7,5 ммоль/л, соответственно, температура-313К

Из рисунка 3 видно, что с увеличением исходной концентрации соли бихромата повышается количество сорбируемого анионы.

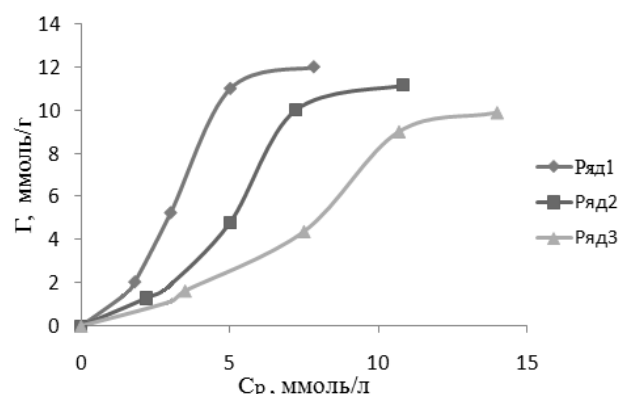


Рисунок 4. Изотермы сорбции ионов Cr(VI) ионитом ППЭ-1 при различных температурах. 1, 2, 3- температуры сорбции 313, 303, 293К соответственно

На рис. 4 приведены изотермы сорбции ионов Cr(VI) сорбентом ППЭ-1 при различных температурах. Как видно из рисунка, увеличение концентрации ионов Cr(VI) и повышение температуры в исходном растворе приводит к увеличению их сорбции.

Для описания изотерм сорбции применено уравнение Ленгмюра в следующем виде:

$$\partial = \partial_{\infty} \cdot \frac{Kc_{\infty}}{1 + Kc_{\infty}}$$

где K - константа равновесия адсорбции, а Г_∞- максимальная величина адсорбции для данной температуры. Обычно для нахождения величин K и

Γ_{∞} уравнение Ленгмюра приводят к следующему виду:

$$\frac{1}{\partial} = \frac{1}{\partial_{\infty}} + \frac{e}{\partial_{\infty}} \cdot \frac{1}{C}$$

$V=1/K$. Строят график зависимости $1/\Gamma$ от $1/C$, тангенс угла наклона данной прямой даёт значение V/Γ_{∞} , а отрезок отсекаемый от оси ординат величину $1/\Gamma_{\infty}$.

Термодинамические функции были определены из зависимости констант равновесия от температуры: $\Delta G = -RT \ln K$. Из формулы $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ находили значения ΔH и ΔS . Для этого строили график зависимости $R \ln K$ от $1/T$. Из тангенса угла наклона этой прямой рассчитывали ΔH , а ΔS рассчитывали из уравнения:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Таблица 3.

Изменение термодинамических функций при сорбции ионов Cr(VI) с ионитом ППЭ-1

T, K	Γ_{∞} , ммоль/г	Константа сорбции, K л/моль	- ΔG , Дж/моль	- ΔH , Дж/моль	- ΔS , Дж/моль · К при температурах
293	10,5	9,28	8448	19000	9,8
303	13,1	36,3	9039		10,8
313	14,8	67,5	10950		15,9

Из данных таблицы 3 видно, что процесс сорбции ионов Cr(VI) протекает самопроизвольно с отрицательными значениями изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии системы. Возрастание значения Γ_{∞} и константы равновесия адсорбции с увеличением температуры свидетельствуют о превалировании процесса химической адсорбции над физической. Уменьшение энтальпии и энтропии свидетельствует о сильном связывании ионов бихромата сорбентом.

Использование анионита для промышленной водоподготовки

Сорбционные свойства анионита также были исследованы в технологических условиях на опытно-промышленной установке объемом 50 л в цехе «Предочистки» АО «МАХАМ-СНРСНІQ» для удаления анионов из природной обработанной катионитом воды. Для этого, на специально созданной опытной установке, была синтезирована укрупнённая партия анионита массой 18 кг. Результаты испытания приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Результаты испытания ионообменного сорбента ППЭ-1 в цехе Предочистки производства «Капролактан» АО «МАХАМ-СНРСНІQ» в условиях действующего производства

№	Дата проведения	Щелочность общая, ммоль/дм ³ (не более 0,8)	Концентрация хлоридов, мг/дм ³ (не более 1)	pH (не менее 6,0)	Время работы, часы
1	29.04.2015	0,02	0,65	6,8	18
2	05.05.2015	0,02	0,60	6,2	14
3	13.05.2015	0,02	0,78	6,5	12
4	19.05.2015	0,04	0,77	6,8	18
5	01.06.2015	0,01	0,72	7,1	14
6	08.06.2015	0,02	0,70	6,2	17
7	15.06.2015	0,02	0,70	7,0	15
8	19.06.2015	0,02	0,88	6,4	17
9	25.06.2015	0,01	0,72	6,5	15
10	30.06.2015	0,02	0,68	6,8	17
11	Средняя	0,02	0,72	6,6	15,7

Приведенные в таблице 4 данные показывают, что свойства воды пропущенной через установку заполненную анионитом ППЭ-1 соответствует заводскому регламенту. Из этого следует, что полученный

новый анионит ППЭ-1 может удалять анионы из декатионированной воды в технологических условиях и его можно использовать в цехах водоочистки для промышленной водоподготовки.

Список литературы:

- Алексеев С.Л., Болотин С.Н., Цюпка Т.Г. Исследование сорбции соединений хрома (VI) на ионообменных материалах и сорбентах // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – Вып. 3. – С. 378–380.
- Зубарева Г.И., Филиппева М.Н., Дегтев М.И. Способы очистки сточных вод от соединения хрома (VI) // Экология и промышленность России. – 2005. – Февраль. – С. 30–33.

3. Медянкина М.В., Филенко О.Ф., Широков Д.А. Влияние донных осадков на токсичность тяжелых металлов для дафний Хром // Экологические системы и приборы. – 2006. – № 12. – С. 39–42.
4. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. – М.: Химия, 1985. – 48 с.
5. Способ получения анионита // Патент. РУз IAP 2014 0275. 2014. Бюл. № 9. – С. 17. / Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г., Дадахаджаев А.Т. [и др.].
6. Ahmed I.S., Ghonaim A.K., Abdel Hakim A.A., Moustafa M.M., Kamal El-Din A.H. Synthesis and characterization of some polymers for removing of some heavy metal ions of industrial wastewater // J Appl Sci Res. 2008. V. 4. – P. 1946–1958.
7. Inamuddin Dr., Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology I Theory and Materials // Springer. – Dordrecht. Heidelberg. New York. London, 2012. – 560 p.
8. Melnicov Ye.A., Ergozhin E.E., Chalov T.K., Nikitkina A.I. Sorption of chromium (VI) ions by anionites based on epoxidized derivatives of aniline and benzylamine. // Life Science Journal. – 2014. V. 11. – P. 252–254.