

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) И НИКЕЛЯ (II) НА АЗОТ-
И СЕРОСОДЕРЖАЩЕМ ПОЛИАМФОЛИТЕ****Хушвақтов Суюн Юсуи угли**

науч. сотр., Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: xsuyunbek@mail.ru

Жураев Мурод Махмаражаб угли

науч. сотр., Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: murodjourayevkimyo@gmail.com

Сағдиев Наиль Жадитович

канд. хим. наук, доцент, Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: n_sagdiev@mail.ru

Бекчанов Давронбек Жумазарович

д-р хим. наук, доцент Чирчикского государственного педагогического института,
Узбекистан, Ташкентской обл., г. Чирчик
E-mail: bekchanov100987@mail.ru

Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич

д-р хим. наук, проф., Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mmukhamediev@mail.ru

**SORPTION OF COPPER (II) AND NICKEL (II) IONS ON NITROGEN AND SULFUR
CONTAINING POLYAMPHOLITE****Suyun Xhushvaqtov**

research associate, National University of Uzbekistan named after MirzoUlugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Universitetskaja st, 4

Murod Jo'rayev

research associate, National University of Uzbekistan named after MirzoUlugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Universitetskajast, 4

Nail Sagdiev

candidate of chemical sciences, associate professor, National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Universitetskaja st., 4

Davronbek Bekchanov

doctor of chemical sciences, Chirchik State Pedagogical institute
111700, Uzbekistan, Tashkent, Chirchik, A. Temurst., 104

Mukhtarjon Mukhamediev

doctor of chemical sciences, professor, National University of Uzbekistan named after MirzoUlugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, Universitetskajast, 4

АННОТАЦИЯ

В этой работе использовали азот- и серосодержащий полиамфолит на основе гранулированного поливинилхлорида. При статических условиях изучена закономерность сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} на азот и серосодержащем полиамфолите. На основании результатов исследования рассчитаны термодинамические параметры процесса сорбции: изменения значений свободной энергии (ΔG), энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) системы.

ABSTRACT

Nitrogen and sulfur-containing polyampholyte based on granular polyvinyl chloride were used in this work. Under static conditions, the pattern of sorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} ions on nitrogen and a sulfur-containing polyampholyte was studied. Based on the results of the study, the thermodynamic parameters of the sorption process are calculated: changes in the values of free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) system.

Ключевые слова: поливинилхлорид, полиамфолит, сорбция, ионит, ионы меди и никеля, изотерма, кинетика, термодинамические параметры.

Keywords: polyvinylchloride, sulphocationite, cuprum and nickel ions, sorption, isotherm, kinetics, thermodynamic functions.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрометаллургический способ разделения металлов широко используется в металлургической промышленности. Технологические растворы, образующиеся при извлечении металлов гидрометаллургическим методом, содержат ионы цветных и тяжелых металлов, такие как медь, никель, свинец и ртуть [1]. Сброс загрязненных этими металлами сточных вод вызывает ряд экологических проблем, которые требуют очищения их от токсичных ионов тяжелых металлов [2]. Для решения этой важной социальной и экологической проблемы существует несколько способов. Традиционные методы, такие как обратный осмос, нанофильтрация и электродиализ являются энергоемкими и производят большое количество отходов [3].

В последние годы наиболее рентабельным и экономически выгодным методом очистки сточных вод от токсичных ионов является метод ионного обмена, который наиболее часто используется для их удаления [4, 5]. В качестве ионообменных материалов используются различные искусственные и нерастворимые сорбенты [6]. Ионообменные материалы с комплексообразующими свойствами, относящиеся к классу полиамфолитов, широко используются для концентрирования цветных металлов из технологических растворов. Эти материалы способны высокоэффективно отделять токсичные вещества даже из воздуха и водных сред при очень их низких концентрациях [7]. Комплексообразующие полимеры включают в себя также и сетчатые аминосulфоновые сополимеры, которые обладают высокой сорбционной способностью и селективностью по отношению к ряду тяжелых и цветных металлов. Это связано с полидентатностью полимерного комплекса и хелатным эффектом при образовании комплексов с участием амино- и сульфатных групп [8]. Полиамфолиты представляет собой полимерные вещества, которые одновременно содержат в своем составе как анионные, так и катионные группы, которые в зависимости от pH среды могут сорбировать катионы и анионы. При определенных условиях существуют формы, которые образуют внутреннюю соль полиамфолита. Из-за низкой осмотической ак-

тивности полианионов сорбент слабо гидратирован и обладает относительно слабыми гидрофильными свойствами.

В полиамфолитах анионные и катионные центры расположены в различных звеньях матрицы [9]. Существуют много теорий для оценки ионообменного процесса [10, 11].

В течение многих лет при моделировании различных изотерм равновесия Фриейндлих, Ленгмюр, Дубинин Радушкевич, Темкин и др. обращали внимание, в основном, на кинетический анализ и на изменения термодинамических параметров процесса [12, 13].

В приведенных выше данных по извлечению цветных металлов из растворов можно сделать вывод о необходимости синтеза новых высокоселективных полиамфолитов, содержащих сульфо- и аминокгруппы.

В этой статье был использован серо- и азотсодержащий полиамфолит [14] на основе ПВХ для извлечения ионов цветных металлов из искусственных растворов. Изучено влияние различных факторов на процессы сорбции ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} на полиамфолите.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В эксперименте готовили растворы кристаллогидратов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0,5; 0,25; 0,125; 0,07; 0,05; 0,025; 0,0125 моль / л. Сорбцию ионов металлов на полиамфолите из приготовленных искусственных растворов, исследовали в течение 12 часов, при температурах 303, 313 и 313 К. Для этого сухой сорбент со статической обменной емкостью по отношению к HCl 4,58 мг-экв / г, и по отношению к NaOH равной 3,45 мг-экв / г взвесили на аналитических весах (0,3 г) и поместили в конические колбы объемом 250 мл и налили по 100 мл приготовленных солевых растворов. Изменения концентрации ионов металлов до и после сорбции изучали с помощью спектрофотометра (Micro plate rider Perkin Elmer) (США) [14].

Количество ионов металлов, поглощенных сорбентом, рассчитывали по следующему уравнению:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V$$

Где: q_e - количество ионов металла, поглощенного в ионитом, ммоль/г, C_0 - начальная концентрация, ммоль/л; C_e - равновесная концентрация, ммоль / л; V - объем раствора, л; m - масса сухого сорбента (г).

Изучалось влияние концентрации ионов металлов в растворе, температуры и продолжительности

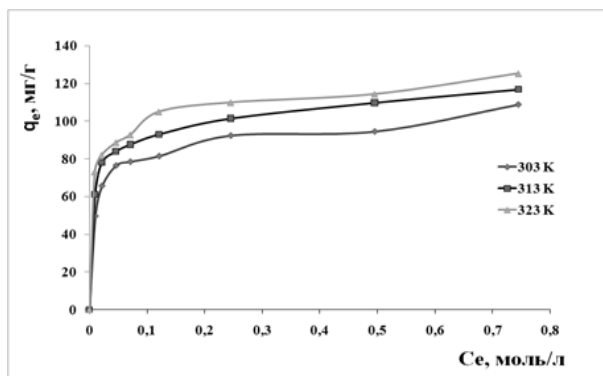


Рис 1. Изотерма сорбции ионов меди (II) из модельных растворов при различных температурах (время - 12 ч.)

Из рис. 1 и 2 видно, что при увеличении температуры количество поглощенных ионов меди (II) и никеля (II) возрастает. Возрастание адсорбции с увеличением температуры, в основном, наблюдается для хемосорбционных процессах. Следовательно, сорбция изучаемых ионов металлов протекает за счёт обмена между ионами натрия на катионите и ионами щелочноземельных элементов находящиеся в растворе.

Для описания изотерм сорбции применено уравнение Ленгмюра в следующем виде:

$$q_e = q_{\max} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}$$

Где: K - константа равновесия адсорбции, а q_{\max} - максимальная величина адсорбции для данной

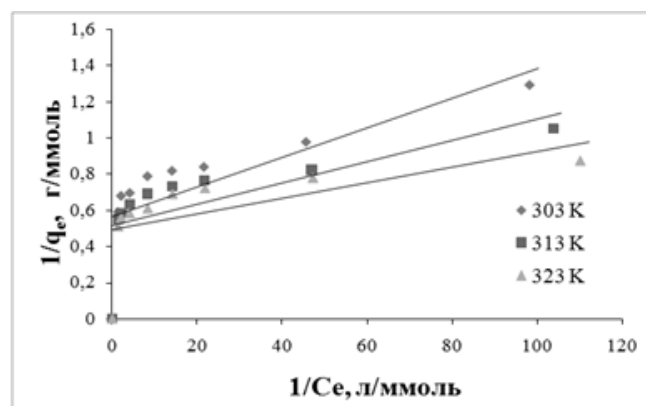


Рисунок 3. Зависимость $1/q_e$ от $1/C_e$ для сорбции ионов Си(II) на полиамфолите

сорбции на процесс извлечения анализируемых веществ.

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что гетерогенные химические процессы присоединения и замещения, протекающие с участием постоянного числа функциональных групп, при их рассмотрении, на базе закона действующих масс, характеризуются уравнениями, имеющими «ленгмюровские» свойства.

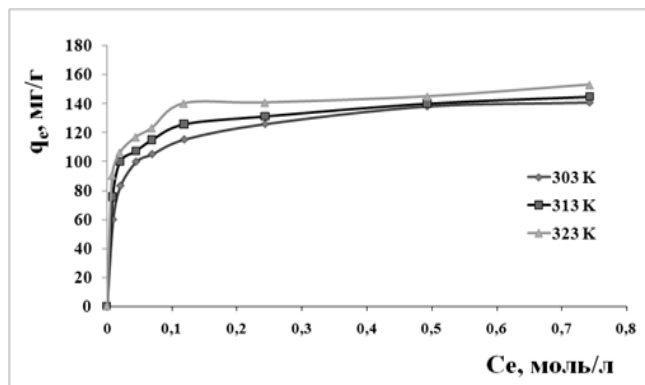


Рис 2. Изотерма сорбции ионов никеля (II) из модельных растворов при различных температурах (время - 12 ч.)

температуры. Обычно для нахождения величин K и q_{\max} уравнение Ленгмюра приводят к следующему виду:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{B}{q_{\max}} \frac{1}{C}$$

Где: $B=1/C_e$.

Строят график зависимости $1/q_{\max}$ от $1/C_e$. Тангенс угла наклона данной прямой даёт значение B/q_{\max} , а отрезок отсекаемый от оси ординат величину $1/q_{\max}$. На рис. 3 и 4 приведены зависимости $1/q_e$ от $1/C_e$ для процесса сорбции ионов меди (II) и никеля (II) сорбентом при различных температурах.

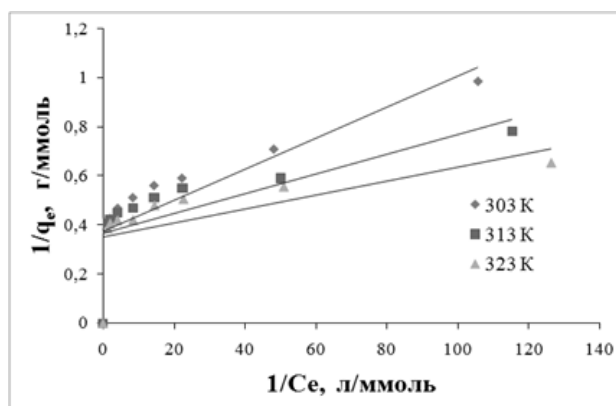


Рисунок 4. Зависимость $1/q_e$ от $1/C_e$ для сорбции ионов Ni (II) на полиамфолите

Термодинамические функции были определены из зависимости констант равновесия от температуры: $\Delta G = -RT \ln K$. Исходя из того, что $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 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: $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$.

Используя вышеприведенные уравнения рассчитаны значения термодинамических параметров.

Таблица 1.

Константа равновесия сорбции ионов Cu (II) и Ni (II) на полиамфолит и изменения термодинамических функций

Ионов металлы	T, К	q_{\max} , ммоль/г	K, л/моль	$-\Delta G$, Дж/моль	$-\Delta H$, Дж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль·К
Cu	303	1,6987	22,397	7831	1154	22,04
	313	1,8226	22,429	8094		22,17
	323	1,9563	25,623	8710		23,39
Ni	303	2,381	20,282	7582	1085	21,44
	313	2,451	22,653	8120		22,47
	323	2,5891	24,189	8556		23,1

Из таблицы видно, что отрицательные значения изменения свободной энергии и энтропии системы и положительное значение изменения энтальпии показывает, что поглощение ионов меди (II) и никеля (II) полиамфолитом протекает самопроизвольно. Увеличение $1/q_{\max}$ и констант равновесия сорбции с возрастанием температуры показывает, что поглощение ионов металла на полиамфолит протекает за счёт химической сорбции. Положительное значение изменения энтальпии показывает, что процесс хемосорбции протекает за

счёт ионного обмена между ионами натрия в полиамфолите и ионами меди (II) и никеля (II) в растворе.

Из полученных данных видно, что с помощью азот- и серосодержащих полиамфолитов можно селективно извлекать ионы цветных металлов из технологических растворов металлургических комбинатов, а также улучшить экономическую эффективность и решить ряд экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды.

Список литературы:

- Dundar M., Nuhoglu C. and Nuhoglu Y. Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest // Journal of Hazardous Materials. - 2008;151.-С. 86–95.
- Мамяченков, Сергей Владимирович Исследование гидрометаллургических процессов в многокомпонентных системах производства вторичных цветных металлов // Дис... док. тех.наук. – Екатеринбург, 2008. - С. 20-25.
- Ayoub G.M., Semerjian L., Acra A., E.I. Fadel M. and Koopman B. Heavy Metal Removal by Coagulation with Seawater Liquid Bittern // Journal of Environmental Engineering - 2001;127. – С. 196–202.
- Gadd G.M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment // Journal of Chemical Technology. - 2009;84. – P. 13–28 .
- Thompson H.S. «On the Absorbent Power of Soils». The Journal of the Royal Agricultural Society of England - 2011. – P. 68-75.
- Clifford D.-A. Ion Exchange and Inorganic Adsorption. Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies (5th ed.), American Water Works Association, McGraw-Hill, New York, 1999.
- Лейкин Ю.А., Мясоедов Б.Ф., Лосев В.В., Кириллов Е.А. Модифицирован-ные сорбенты для селективного извлечения аммиака и его производных. // Хим. Физика. - 2007. - Т. 26. № 10. - С. 18–33.
- Brown, C.-J., Sheedy, M.: A new ion exchange process for softening high TDS produced water, SPE/Petroleum Society of CIM/CHOA, Technical Paper No 78941, Eco-Tec Inc., 2002
- Лейкин Ю.А. Исследование в области химии комплексообразующих фосфорсодержащих полимеров трехмерной структуры // Дис.... доктора хим. наук. - М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 2009.- 440 с.
- Keno David Kowanga, Erastus Gatebe, Godfrey Omare Mauti, Eliakim Mbaka Mauti Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order model and pseudo-second-order model studies of Cu(II) and Pb(II) using defatted Moringa oleifera seed powder // The Journal of Phytopharmacology - 2016; 5(2). – P.71-78.
- Нецкина О.В. Адсорбция из растворов на твёрдой поверхности. – Новосибирск, 2015. – С.3-15.
- Foo K.Y., Nameed B.H.: Insights into the modeling of adsorption isotherm systems // Chemical Engineering Journal. - 2010, 156(1). – P. 2-10.

13. Rengaraj S., Yeon J.-W., Kim Y., Yongju J. Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis // Journal of Hazardous Materials. - 2007, 143(1–2). –P. 469-477;
14. Bekchanov D.J. , Mukhamediev M.G. , Sagdiev N.J. Study sorption of heavy metals nitrogen and phosphorus containing polyampholytes // American Journal of Polymer Science. 2016, № 6. (2). – P. 46-49.