

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ Cr (VI) ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ
НА АНИОНООБМЕННИКА****Бабожонова Гулбахор Курбанназаровна***PhD докторант,
Чирчикский государственный педагогический институт,
Республика Узбекистан, г. Чирчик***Инханова Арофат***PhD докторант,
Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Сагдиев Наил Джадитович***канд. хим. наук, доцент,
Институт Биоорганической химии АНРУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bekchanov100987@mail.ru***Бекчанов Давронбек Жумазарович***д-р хим. наук, доцент,
Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bekchanov100987@mail.ru***Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич***д-р хим. наук, проф.,
Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mtukhamediev@mail.ru***KINETICS OF SORPTION OF Cr (VI) IONS FROM ACID SOLUTIONS
ON ANION EXCHANGER****Gulbahor BaboZHonova***PhD doctoral student,
Chirchik State Pedagogical Institute,
Uzbekistan, Chirchik***Arofat Inkhanova***PhD doctoral student,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent***Nail Sagdiev***PhD, Associate Professor,
Institute of Bioorganic Chemistry,
Uzbekistan, Tashkent***Davronbek Bekchanov***Dr. chem. Sci., Associate Professor,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent*

*Mukhtarzhan Mukhamediev**Dr. chem. Sciences, prof.,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследована кинетика процесса сорбции ионов Cr (VI) из кислых растворов на анионообменнике полученный на основе гранулированного поливинилхлорида. Использовали псевдо-первый и псевдо-второй порядок реакции для оценки кинетических моделей и механизма адсорбции. Результаты показали, что кинетика адсорбции лучше всего соответствует модели псевдо-второго порядка. В случае ионов шестивалентного хрома максимальная адсорбционная емкость составила 218,2 мг / г.

ABSTRACT

In this work, we studied the kinetics of the sorption of Cr (VI) ions from acidic solutions on an anion exchanger. Pseudo first order and pseudo second order used to evaluate kinetic models and adsorption mechanism. The results showed that the adsorption kinetics best fit the pseudo-second order model. In the case of hexavalent chromium ions, the maximum adsorption capacity was 218.2 mg / g.

Ключевые слова: анионообменник, сорбция, pH среды, бихромат калия, ионы шестивалентного хрома.

Keywords: anion exchanger, sorption, pH of the medium, potassium dichromate, hexavalent chromium ions.

Введение

В настоящее время синтетические полимерные иониты [1,2] широко используются для решения экологических проблем [2-4]. На основе одного из них производится, используется очистка сточных вод от высокотоксичных ионов металлов [5]. Среди токсичных ионов металлов хром является одним из широко используемых элементов в промышленных процессах, таких как отделка металлов, крашение текстиля, нанесение покрытий, пигменты, аккумуляторы, дубление кожи и т. д. [6, 7]. Поэтому сточные воды такого предприятия содержат огромное количество ионов хрома. Вот почему Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) рекомендовала, чтобы максимально допустимая концентрация общего хрома в питьевой воде была менее 0,05 мг/л [7]. В природе хром обычно существует в двух различных степенях окисления: шестивалентный Cr (VI) (CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) и трехвалентный Cr (III). Менее токсичный ион Cr (III) является эссенциальным микроэлементом в биохимии человека, и более стабильным в окружающей среде. Однако ионы CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ очень токсичны, легко растворимы и поэтому достаточно подвижны в грунтовых и поверхностных водах [8-11]. Ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ отрицательно влияют на жизненно важные органы человека, такие как почки, печень и мозг [12].

Чтобы свести к минимуму риск воздействия на окружающую среду и человека, Cr (VI) следует удалять из сточных вод. Наиболее часто используются следующие методы удаления Cr (VI) из сточных вод: ионный обмен [12, 13], адсорбция, восстановление [14, 15], осаждение [14], мембранная фильтрация [7] и биологический метод [16]. Хотя адсорбция [17] и мембранная фильтрация [18] могут удалять ионы токсичных металлов, однако они обладают низкой сорбционной емкостью и селективностью. Известны способы осаждения ионов Cr (VI) в форме Cr (III) и восстановления ионов Cr (VI) до Cr (III), однако этот процесс дорогостоящий, а очищенная вода по-прежнему имеет высокие концентрации ионов хрома и

загрязняет поверхностные воды окружающей среды [18]. Поиск путей решения этой проблемы привел к развитию новых методов, таких как ионообменное разделение. Ионообменная технология [13,19] является экономически жизнеспособной альтернативой, и за счет использования химико-термо- и механостабильных ионообменников на основе синтетических полимеров предлагается альтернативное разделение, позволяющее преодолеть недостатки традиционных методов.

Удаление Cr (VI) из сточных вод с помощью ионообменника изучалось рядом исследователей [12, 19-27]. Слабые основные анионообменные смолы обычно используются для удаления хроматов из воды в кислой среде [19]. Авторы использовали анионообменный материал IRA 400 для удаления ионов Cr (VI) из сточных вод [20], эксперимент показал, что IRA 400 эффективно сорбирует их при pH 2 в сильноокислой среде. В работе [21] для удаления хрома использовали слабоосновный анионообменник D301, D314 и D354. При изменении pH от 1 до 5 степень удаления Cr^{+6} изменяется незначительно. При $\text{pH} > 7$ удаление Cr^{+6} из раствора резко снижается по мере увеличения pH [21]. В работе [22] авторы исследовали сорбцию ионов Cr (VI) и As (V) из водных растворов на сильноосновных полистиролах Amberlite IRA 402, Amberlite IRA 900 и полиакрилатных ионообменниках Amberlite IRA 458 и Amberlite IRA 958. Авторы осуществили процесс сорбции статическим методом. Максимальные значения 7,7972 мг / г для Cr (VI) и 10,9478 мг / г для As (V) были найдены для Amberlite IRA 900. Также в работе [23] для удаления Cr (VI) из водного раствора авторы использовали две сильноосновные анионные смолы с гелевой структурой: Purolite A-400 (стирол-винилбензолная матрица) и Purolite A-850 (акриловая матрица).

Эта работа ставит целью изучение кинетики сорбции ионов Cr (VI) из кислых растворов на анионите полученном на основе поливинилхлорида. Кинетика сорбции изучена для характеристики процесса сорбции ионов Cr (VI) на анионообменной смоле.

Материалы и методы

Реагенты, использованные при синтезе анионообменной смолы на основе гранулированного поливинилхлоридного пластика и сорбции ионов шестивалентного хрома анионообменной смолой: пластичный поливинилхлорид (ПВХ) марки И40-13А, 8/2 ГОСТ 5960-72; ГОСТ 127.4-93. В качестве источника Cr (VI) использовался бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$). Соляная кислота и гидроксид натрия квалификации ХЧ использовались для активации анионообменной смолы.

Анализ полученных результатов

Для получения модельных растворов использовали дихромат калия ($K_2Cr_2O_7$); (0,1 моль/л; 0,075 моль/л; 0,05 моль/л; 0,025 моль/л; 0,0125 моль/л). Готовили растворы с концентрацией 0,1 моль/л и исследовали продолжительность сорбции ионов металлов из приготовленных искусственных растворов при 2, 4, 6, 8, 10 часах, температурах 303, 313 и 323 К. Для этого сухой анионообменник со статической обменной емкостью 6,58 мг-экв/г по HCl взвешен от 0,3 г на аналитических весах и помещен в конические колбы объемом 250 мл, добавили 100 мл раствора в колбе. Изменение концентрации ионов Cr (VI) в растворах до и после сорбции регистрировали с помощью спектрофотометра (микропланшетный ридер Perkin Elmer) (США) (длина волны 540 нм для Cr (VI)). [23].

Количество ионов шестивалентного хрома, адсорбированных в анионообменнике, рассчитывается по следующему уравнению:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (1)$$

где: q_e - количество иона металла, поглощенного анионом, моль/г, C_0 - начальная концентрация ионов Cr (VI) моль/л, C_e - равновесная концентрация ионов Cr (VI) моль/л; V - объем раствора л; m - масса сухого адсорбента (г) [24].

Исследование кинетики адсорбции

Кинетические модели используются для определения механизма процесса сорбции (например, скорости химической реакции, контроля диффузии и

массопереноса). В последние годы используются различные кинетические модели, в том числе псевдо-первого псевдо-второго порядка [25].

В этом исследовании были использованы следующие кинетические модели.

Кинетическая модель псевдопервого порядка

Она представлена уравнением (2):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

В этом уравнении: q_t и q_e - количество ионов анионита Cr (VI) в определенное время и в равновесии (мг/г). k_1 - скорость процесса сорбции первого порядка (мин^{-1}), а угловое значение наклона зависимости по уравнению (2) к оси абсцисс равно $k_1/2,303$. [26].

Кинетическая модель псевдо-второго порядка

Она представлена уравнением (3) [27]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (3)$$

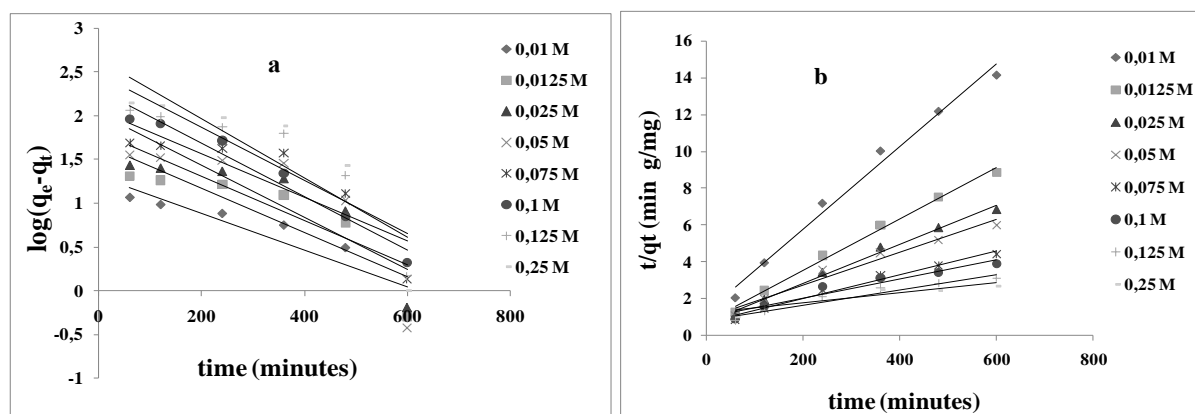
Начальная скорость сорбции ($t = 0$) находится следующим образом.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (9)$$

В этом уравнении: k_2 - константа скорости, q_e - количество ионов шестивалентного хрома, поглощенных в анионообменнике определенной массы (мг/г), t -время (минут)

Кинетика адсорбции

На следующем рис. 1 (а и б) показаны кинетические модели сорбции псевдо-первого и псевдо-второго порядка ионов шестивалентного хрома на анионообменной смоле. Кинетические параметры рассчитывались с использованием представленных графиков. Рассчитанные кинетические параметры псевдо-первого и псевдо-второго порядков сорбции ионов шестивалентного хрома на анионообменнике представлены в таблице 1.



(а) -Псевдо-первый порядок и (б) псевдо-второй порядок сорбции ионов Cr (VI) на анионообменнике

Рисунок 1. Кинетические модели

Данные, представленные в таблице 1, показывают, что кинетика адсорбции ионов Cr (VI) анионообменной смолой на основе ПВХ близка к модели псевдо-второго порядка по сравнению с моделью псевдо-первого порядка. Результаты параметров модели псевдо-второго порядка показали, что поглощение ионов Cr (VI) в анионообменнике вначале было быстрым, а затем скорость сорбции замедлилась. Это можно объяснить тем, что на поверхности адсорбента происходит накопление определенного

количества ионов металла и возникает равновесие между ионами.

Коэффициент корреляции псевдо-второго порядка, R^2 , равен 0,987. Значения кинетических параметров в таблице 1 показывают, что ионы Cr (VI), адсорбированные в анионообменнике, полученном на основе поливинилхлорида, согласуются с кинетикой адсорбции псевдо-второго порядка. Это означает, что на процесс сорбции влияет не только природа ионов, но и аминогруппы в анионообменной смоле.

Таблица 1.

Сравнение кинетических параметров Cr (VI), адсорбированного на анионообменнике

Ионов металла	Исход. Конц. раствора (моль/л)	первый порядок			второй порядок			
		Расчетное равновесное поглощение q_e (мг·г ⁻¹)	k_1 (мин ⁻¹)	R^2	Расчетное равновесное поглощение q_e (мг·г ⁻¹)	k_2 (г мг ⁻¹ мин ⁻¹)	h (г мг ⁻¹ мин ⁻¹)	R^2
Cr(VI)	0,010	42,90	0,00461	0,802	45,45	0,000374	0,773	0,987
	0,0125	68,80	0,00461	0,837	76,92	0,000219	1,311	0,993
	0,025	88,40	0,00461	0,831	100,0	0,000145	1,451	0,990
	0,050	101,4	0,00461	0,849	125,0	0,000066	1,033	0,967
	0,075	137,8	0,00461	0,843	166,7	0,000051	1,433	0,979
	0,100	156,1	0,00461	0,816	200,0	0,000025	1,015	0,929
	0,125	195,1	0,00461	0,795	250,0	0,000019	1,203	0,937
	0,250	223,6	0,00691	0,757	500,0	0,000003	0,818	0,815
В среднем k_1 и k_2 0,00489 0,000113								

Таким образом, сорбция в искусственных растворах, содержащих ионы хрома (VI) при различных начальных концентрациях и температурах, по-

казала, что поглощение ионов Cr (VI) на анионообменнике соответствует кинетической модели псевдо-второго порядка.

Список литературы:

1. Arezoo Azimi, Ahmad Azari, Mashallah Rezakazemi, Meisan Ansarpour. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. Chem.Bio.Eng. Rev, 2017, 4, (1), 1–24. <https://doi.org/10.1002/cben.201600010>
2. S. Moulay. Chemical modification of poly(vinyl chloride)—Still on the run, Progress in Polymer Science. 35, 2010. pp. 303–331. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.001>
3. Bekchanov Davron, Mukhamediev Mukhtar, Kutlimuratov Nurbek, Xushvaqtoev Suyun, Juraev Murod. Synthesis of a New Granulated Polyampholyte and its Sorption Properties. International Journal of Technology, 2020; 11 (4): 794–803. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v11i4.4024>
4. Castro L., Blázquez M.L., González F., Muñoz J.A., Ballester A. Heavy metal adsorption using biogenic iron compounds, Hydrometallurgy. 2018; 179: 44–51. doi:10.1016/j.hydromet.2018.05.029.
5. Ismoilova Himoyat, Khasanov Shodlik, Mukhamediev Mukhtarjan, Bekchanov Davronbek, Yarmanov Sherimmat, Yodgorov Bakhtiyor. Sorption of Zn (II) and Cr (III) Ions into Ion Exchangers Obtained on the Basis of Local Raw Materials. International Journal of Pharmaceutical Research, 2020; 12 (3): 1728–1738. <https://doi.org/10.31838/ijpr/2020.12.03.236>
6. Jinbei Yang, Meiqiong Yu, Wentao Che. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21 (2015) 414–422. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.054>
7. Guilherme Dognani, Pejman Hadi, Hongyang Ma, Flavio C. Cabrera, Aldo E. Job, Deuber L.S. Agostini, Benjamin S. Hsiao. Effective chromium removal from water by polyaniline-coated electrospun adsorbent membrane, Chemical Engineering Journal 372 (2019) 341–351. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.154>
8. C. Pan, L.D. Troyer, P. Liao, J.G. Catalano, W. Li, D.E. Giammar, Effect of humic acid on the removal of chromium (VI) and the production of solids in iron electrocoagulation, Environ. Sci. Technol. (2017). 51, 6308–6318. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00371>

9. J. Ren, X. Huang, N. Wang, K. Lu, X. Zhang, W. Li, D. Liu, Preparation of polyaniline-coated polyacrylonitrile fiber mats and their application to Cr(VI) removal, *Synthetic Metals*. (2016). 222, 255–266. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.10.027>
10. M.K. Kim, K.S. Sundaram, G.A. Iyengar, K.P. Lee, A novel chitosan functional gel included with multiwall carbon nanotube and substituted polyaniline as adsorbent for efficient removal of chromium ion, *Chem. Eng. J.* (2015). 267, 51–64. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.091>
11. Krim L, S. Nacer and G. Bilango. Kinetics of chromium sorption on biomass fungi from aqueous solution. *Am.J. Environ. Sci*, 2006; 2: 27-32. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2006.27.32>
12. Gafurova, D.A., Khakimzhanov, B.S., Mukhamediev, M.G. et al. Sorption of Cr (VI) on the Anion-Exchange Fibrous Material Based on Nitron. *Russian Journal of Applied Chemistry*, (2002). 75, 71–74. <https://doi.org/10.1023/A:1015568907375>
13. Jinbei Yang, Meiqiong Yu, Ting Qiu. Adsorption thermodynamics and kinetics of Cr (VI) on KIP210 resin. *20 (2)*, 2014, 480-486. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.005>
14. Fang Zhu, Shaoyun Ma, Tao Liu, Xiaoqiang Deng. Green synthesis of nano zero-valent iron/Cu by green tea to remove hexavalent chromium from groundwater, *Journal of Cleaner Production*, (2018). 174, 184-190. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.302>
15. Lu Zhou, Yunguo Liu, Shaobo Liu, Yicheng Yin, Guangming Zeng, Xiaofei Tan, Xi Hu, Xinjiang Hu, Luhua Jiang, Yang Ding, Shaoheng Liu, Xixian Huang. Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures, *Bioresource Technology*, (2016) 218 351–359. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.102>
16. Erkan Sahinkaya, Muslum Altun, Sema Bektas, Kostas Komnitsas. Bioreduction of Cr (VI) from acidic wastewaters in a sulfidogenic ABR, *Minerals Engineering*, Vol. 32, 2012. 38-44. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.03.014>
17. Sanna Hokkanen, Eveliina Repo, Mika Sillanpää. Removal of heavy metals from aqueous solutions by succinic anhydride modified mercerized nanocellulose. *Chemical Engineering Journal*, (2013). 223, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.054>
18. A.I. Hafez, M.S. El-Manharawy, M.A. Khedr. RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent. A pilot-scale study, Part 2. *Desalination*, (2002) 144, 237-242. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00318-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00318-1)
19. Yanmei Zhoua, Qiang Jina, Tianwei Zhua, Yoshifumi Akama. Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions by cellulose modified with -CD and quaternary ammonium groups. *Journal of Hazardous Materials*, 187, (2011), 303–310. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.025>
20. P. Senthil Kumar, K. Kirthika and K. Sathish Kumar. Removal of Hexavalent Chromium Ions from Aqueous Solutions by an Anion-exchange Resin. *Adsorption Science & Technology* Vol. 26 No. 9 2008. <https://doi.org/10.1260/026361708788251402>
21. Taihong Shi, Zhuochao Wang, Yang Liu, Shiguo Jia, Du Changming. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 900–906. [doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.041](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.041)
22. Justyna Jachula, Zbigniew Hubicki. Removal of Cr(VI) and As(V) ions from aqueous solutions by polyacrylate and polystyrene anion exchange resins. *Appl Water Sci* (2013) 3:653–664. DOI 10.1007/s13201-013-0110-5
23. Chen, G.Q., Zhang, W.J., Zeng, G.M., Huang, J.H., Wang, L.A., Shen, G.L., Surface modified Phanerochaete chrysosporium as a biosorbent for Cr(VI)-contaminated wastewater. *J. Hazard Mater.* 2011. 186, 2138-2143. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.123>
24. D. Bekchanov, H. Kawakita, M. Mukhamediev, S. Khushvaktov, M. Juraev. Sorption of Cobalt (II) and Chromium (III) Ions to Nitrogen- and Sulfur-Containing Polyampholyte on the Basis of Polyvinylchloride. *Polymers for Advanced Technologies*. 2021. Vol. 32 (1). pp. 457-470. <https://doi.org/10.1002/pat.5209>
25. Ho Y.S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 1999; 34: 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
26. Senthil Kumar P, Vincent C, Kirthika K, and Sathish Kumar K. Kinetics and equilibrium studies of Pb²⁺ ion removal from aqueous solutions by use of nano-silversol-coated activated carbon. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2010; 27: 339 - 346. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322010000200012>
27. Jean-Pierre Simonin. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chem. Eng. J.* 2016; 300: 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>