

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ (II)  
НОВЫМ КОМПЛЕКСИТОМ НА ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛА**

***Каттаев Нуритдин Тураевич***

*канд. хим. наук, Центр высоких технологий,  
100174, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Талабалар шахарчаси, д. 3А  
E-mail: [ntkattaev@gmail.com](mailto:ntkattaev@gmail.com)*

***Бабаев Туйгун Мирзаахмедович***

*д-р хим. наук, Национальный университет Узбекистана,  
100174, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Университетская, д. 4  
E-mail: [tuvgunbabaev@mail.ru](mailto:tuvgunbabaev@mail.ru)*

***Рамазанов Асрор Хамроевич***

*канд. физ.-мат. наук, Центр высоких технологий,  
100174, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Талабалар шахарчаси, д. 3А  
E-mail: [aramazonov@mail.ru](mailto:aramazonov@mail.ru)*

**STUDY THE SORPTION PROCESS OF COPPER (II) IONS  
BY NEW CHELATING RESIN BASED ON ACRYLONITRILE**

***Nuritdin Kattaev***

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

***Tuygun Babaev***

*Doctor of Chemical Sciences, National University of Uzbekistan,  
100174, Uzbekistan, Tashkent, Universitetskaya Street, 4*

***Asror Ramazonov***

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

## АННОТАЦИЯ

Исследовано научно-теоретические основы сорбции ионов меди новым комплекситом с целью поиска возможных областей его практического применения. Комплексит с гидразиновыми группами получен аминированием пористого сополимера акрилонитрила с дивинилбензолом под воздействием гидразина. Отмечено вероятность образования 4-амино-1,2,4-триазольных колец вследствие дополнительной сшивки полимерных цепей в присутствии диметилформамида.

Потенциометрическим титрованием показано, что комплексит содержит в своем составе низкоосновные функциональные группы,  $pK$  которого равна 5,4.

Сорбция изучено из 0,05 М водного раствора  $CuSO_4$  при ионной силе  $\mu=0,1$ , которая поддерживалась постоянной введением 0,1 н NaCl.

Установлено, что процесс сорбции ионов меди (II) комплекситом осуществляется по сложному механизму. На начальном этапе сорбции доминирует интенсивное комплексообразование на поверхности гранул. По мере заполнения поверхности ионами меди лимитирующей стадией становится диффузия ионов во внутрь гранул.

Выяснено, что перемешивание реакционной смеси оказывает влияние на скорость сорбции во второй стадии, которое указывает на то, что механизм кинетики процесса начинает приобретать внешнедиффузионный характер. Такое предположение подтверждается прямолинейным характером зависимости  $\ln(1-F)$  от  $\tau$ , которая является отражением процесса диффузии, осуществляющегося по пленочному механизму. Значение диффузии, вычисленное руководствуясь уравнением пленочной кинетики, составляет  $7,72 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{см}$ , высокое значение которого, объясняется, по-видимому, высокой пористостью комплексита.

Построением кривой функции образования Бьеррума  $\tilde{n}$  от  $f([AmH^+]/[H^+])$  показано образование трех, четырех и пятичленных комплексных структур.

Рассчитанное значение константы устойчивости комплексида ( $K_n = 7,21$ ) указывает на селективность комплексида по отношению к ионам меди (II).

С привлечением пакета программ *OpenMX3.7* в рамках функционала GGA-PBE рассчитаны энергетические и структурные параметры комплексов, образованных с участием основных фрагментов макроцепи. Показано наличие многокоординационных структур между ионами меди (II) и функциональными группами полимера, обусловленных образованием донорно-акцепторных связей с участием неподеленных электронных пар атомов азота и свободных d-орбиталей металла.

Изучением зависимости COE от концентрации раствора показано селективность сорбента по отношению к  $\text{Cu}^{2+}$ . При уменьшении концентрации ниже 0,005 М процесс сорбции идет практически количественно. Полученные данные свидетельствуют о перспективности применения нового комплексида для концентрирования и очистки промышленных вод от ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

### **ABSTRACT**

Scientific and theoretical bases of copper ions sorption by new complex are studied in order to find possible areas of its practical application. Complex with hydrazine groups is obtained by amination of porous acrylonitrile copolymer with divinylbenzene induced by hydrazine. Probability of 4-amino-1,2,4-triazole rings is observed due to additional crosslinking of polymer chains in the presence of dimethylformamide.

It is showed by potentiometric titration that the complex contains low-basic functional groups which pK equals to 5,4 in its structure.

Sorption is studied from 0,05 M of aqueous solution  $\text{CuSO}_4$  at an ionic force  $\mu = 0,1$  which is supported by constant introduction of 0,1n NaCl.

It is found that the process of copper ion (II) sorption by the complex is carried out according to the complicated mechanism. Intense complex formation on the surface of granules is dominated at the initial sorption stage. As copper ions fill the surface, a limited stage is ions diffusion into granulates.

It is found that blending of the reaction mixture affects the rate of sorption in the second stage which indicates that the mechanism of process kinetics starts to acquire the external diffusion nature. This assumption is confirmed by the rectilinear character of the dependence  $\ln(1-F)$  from  $\tau$ , which is a reflection of the diffusion process carried out on the film mechanism. Diffusion value calculated by the equation of film kinetics is  $7,72 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{cm}$ , a high value of which is explained by high porosity of the complex.

Due to the curve formation function of Bjerrum  $\tilde{n}$  from  $f([AmH^+]/[H^+])$ , the formation of three, four and five-membered complex of structures is shown. The calculated value of complex stability constants ( $K_n = 7,21$ ) indicates the complex selectivity with respect to copper ions (II).

With the assistance of *OpenMX3.7* software package within the functional GGA-PBE, energetic and structural parameters of complexes formed with the participation of key fragments of macrochains are calculated. The presence of multi-coordination structures between copper ions (II) and polymer functional groups is shown due to the formation of donor-acceptor bonds involving non-divided electron pairs of nitrogen atoms and free d-orbitals of the metal.

Due to the study of SOE dependence on the concentration of the solution, the selectivity of the sorbent with respect to  $\text{Cu}^{2+}$  is shown. In case of concentration decrease lower than 0,005 M, sorption process takes place almost quantitatively. Obtained data indicates about prospects of new complex application for concentration and purification of industrial water from  $\text{Cu}^{2+}$  ions.

**Ключевые слова:** сополимер, модификация, комплексит, потенциометрическое титрование, сорбция, комплексообразование, константа устойчивости, координационное число.

**Keywords:** copolymer, modification, chelating resin, potentiometric titration, sorption, complexation, stability constant, coordination number.

## **Введение**

В последнее время в связи с обострением проблем охраны окружающей среды, а также рационального использования природных ресурсов возросла роль комплексообразующих полимеров (комплекситов) в качестве сорбентов ионов металлов. Практическое применение комплекситов зависит от состояния функциональных групп, т. е. при одной и той же химической природе и физической структуре полимера его химические, физико-химические свойства зависят от состояния их функциональных групп [1, с. 84].

Исследование процесса сорбции позволяет установить скорость достижения равновесия, максимальную рабочую емкость ионита для определенного состава раствора и заданной температуры, механизм взаимодействия ионов с ионитом при комплексообразовании, рассчитывать коэффициенты диффузии массопереноса.

Целью данного исследования является изучение научно-теоретических основа сорбции ионов меди новым комплекситом на основе акрилонитрила с целью поиска возможных областей его практического применения.

### **I. Методика эксперимента**

Объектом исследования стал новый комплексит, полученный ранее нами гидразидированием пористого гранулированного сополимера акрилонитрила с дивинилбензолом [3, с. 37].

Кислотно-основные свойства полученного нового комплексита изучены методом потенциометрического титрования. Статическую обменную емкость (СОЕ) определяли известными методами.

Изучение кинетических параметров комплексообразования между катионами меди (II) и комплекситом в –ОН форме проводили статистическим методом. В качестве модельного раствора выбран 0,05 М водный раствор  $\text{CuSO}_4$ . Постоянная ионная сила ( $\mu=0,1$ ) создавалась введением 0,1 н NaCl; отношение объема раствора к массе ионита – 200:1, размер гранул анионита – 0,4 мм.

Построение и визуализация молекулярных систем выполнены с привлечением программ *Avogadro*, *GaussView5.0*. Молекулярные системы предварительно оптимизированы с помощью *Avogadro* на силовом поле MMFF94. Численные расчеты проводились в приближении электронной плотности с использованием программного пакета *OpenMX*, версия 3.7. Обменно-корреляционный функционал PBE-типа использовался в приближении GGA без учета спин-поляризации. Максимальная кинетическая энергия плоских волн *E<sub>cutoff</sub>* выбрана 120 Ry.

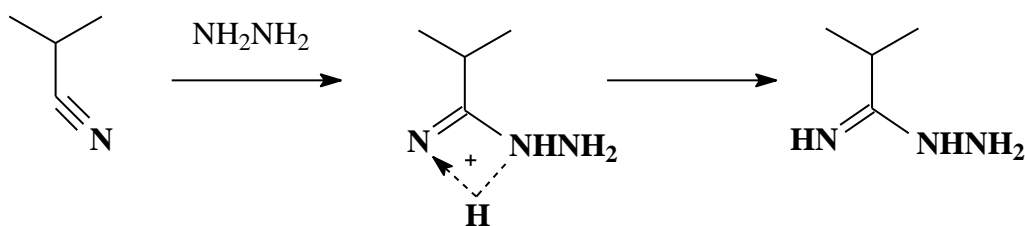
Энергия связывания ионов меди к полимерной цепи была рассчитана из разности общей энергии комплекса и аддитивной суммы общих энергий фрагмента и ионов меди по следующей формуле [5, с. 24700]:

$$E_{\text{сорб}} = E_{\text{общ}}^{\text{комплекс}} - (E_{\text{общ}}^{\text{фрагмент}} + E_{\text{общ}}^{\text{Cu}})$$

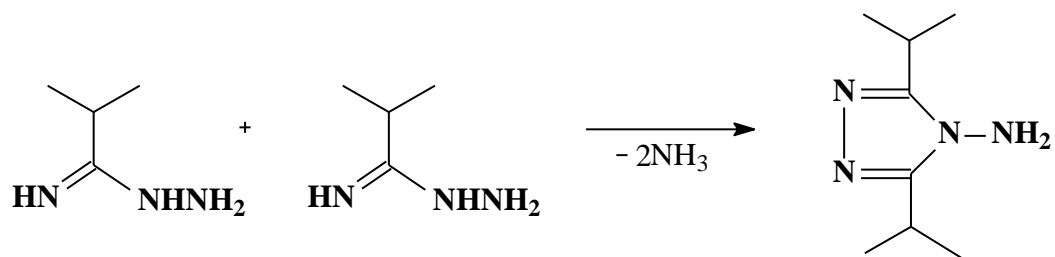
где:  $E_{\text{общ}}^{\text{комплекс}}$ ,  $E_{\text{общ}}^{\text{фрагмент}}$  и  $E_{\text{общ}}^{\text{Cu}}$  общие энергии комплекса, фрагмента и иона меди, соответственно.

## II. Результаты и их обсуждение

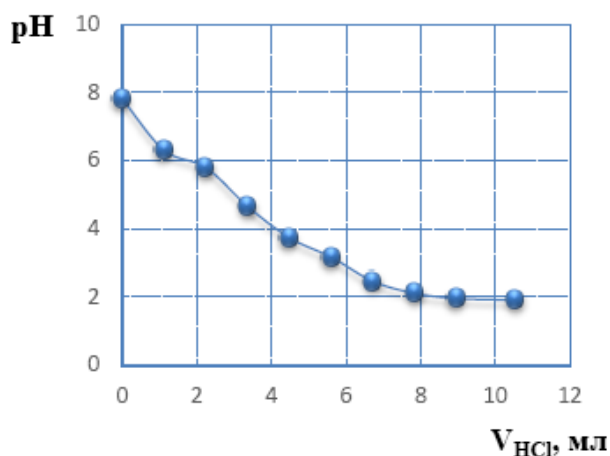
Синтез комплексита основан на реакции присоединения гидразина к нитрильной группе сополимера с образованием гидразиновых функциональных групп по следующей схеме:



В присутствии диметилформаида, который является хорошим растворителем для полиакрилонитрила, возможно происходит дополнительное сшивание полимерных цепей с образованием 4-амино-1,2,4-триазольных колец [2, с. 170]:

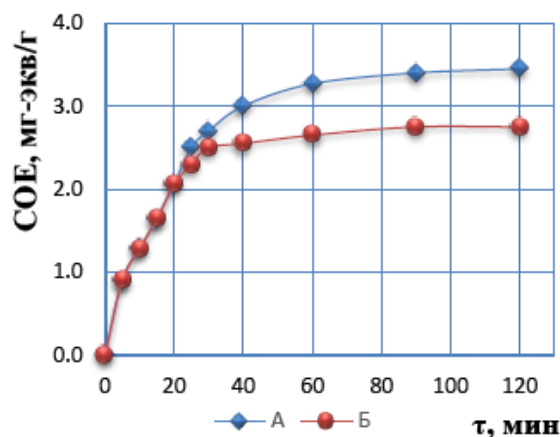


Кривая потенциметрического титрования нового комплексита, представленная на рис. 1, свидетельствует, что при гидразидировании пористого сополимера акрилонитрила с дивинилбензолом получен комплексит с низкоосновными группами с  $pK$  равной 5,4.



**Рисунок 1. Кривая потенциметрического титрования комплексита 0,1 н HCl**

Как известно, для выбора оптимальных условий сорбционного процесса с участием комплекситов важное значение имеет выявление стадии, тормозящей массоперенос. Выяснение характера механизма кинетики взаимодействия между ионогенными группами комплексита и ионами  $\text{Cu}^{2+}$  процесс проводили в водных растворах в присутствии и отсутствие перемешивания.

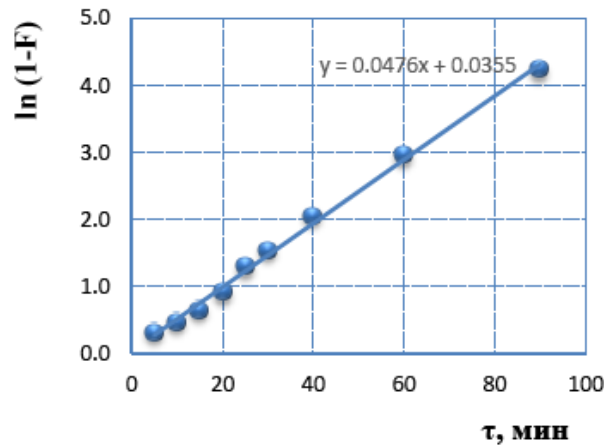


**Рисунок 2. Зависимость сорбции ионов меди от времени в присутствии (А) и отсутствие (Б) перемешивания раствора**

Выявлено, что процесс сорбции ионов меди (II) комплекситом осуществляется по довольно сложному механизму. Как видно из кривых, представленных на рис. 2, перемешивание раствора на начальном этапе сорбции не влияет на величину статической обменной емкости комплексита по ионам меди. Этот факт, по-видимому, свидетельствует о химическом характере сорбции на данном этапе, что объясняется интенсивным комплексообразованием на поверхности гранул. Однако по мере заполнения поверхности ионами меди процесс начинает приобретать диффузионный характер, в результате чего лимитирующей стадией становится диффузия ионов во внутрь гранул. На лимитирующей стадии степень сорбции зависит от скорости доставки ионов меди к гранулам комплексита и доннановского потенциала комплексита, который будет препятствовать проникновению ионов в фазу полимера [4, с. 81].

Характер влияния перемешивания реакционного раствора на скорость сорбции ионов указывает на то, что механизм кинетики процесса относится к внешнедиффузионному типу. Такое предположение подтверждается прямолинейным характером зависимости  $\ln(1 - F)$  от  $\tau$  (рис.3), которая является отражением процесса диффузии, осуществляющегося по пленочному механизму (стадия диффузии в слое жидкости, окружающей частицу сорбента).





**Рисунок 3. Процесс сорбции ионов меди в виде зависимости  $\ln(1 - F)$  и  $\tau$**

Следовательно, найденные экспериментальные кинетические параметры процесса можно анализировать руководствуясь уравнением пленочной кинетики:

$$F(\tau) = Q/Q_{\infty} = 1 - \exp(-K \tau),$$

$$\ln(1 - F) = -K \tau$$

где:  $F(\tau)$  – относительная доля сорбированного иона от максимально возможного (равновесного) значения,

$Q$  – количество сорбированного иона за время  $\tau$ ,

$Q_{\infty}$  – количество сорбированного иона при равновесии,

$K$  – константа уравнения;

$$V = \pi^2 D / r^2,$$

$D$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;

$r$  – средний радиус зерна анионита,  $\text{см}$ ;

$\tau$  – время,  $\text{с}$ ;

$n$  – числа натурального ряда.

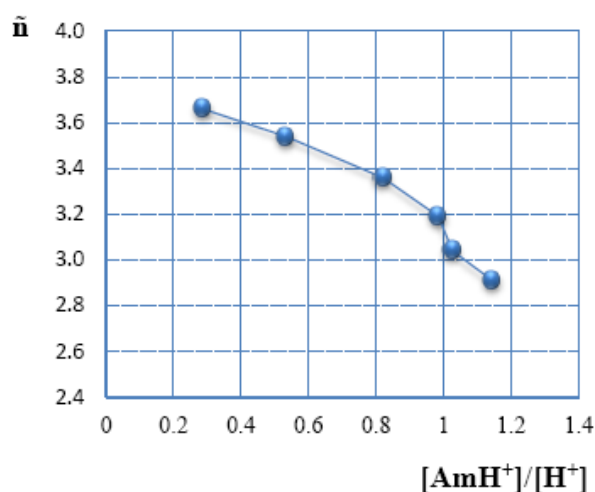
Вычисленное на основании последнего уравнения значение диффузии составляет  $7,72 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ , высокое значение которого, объясняется, по-видимому, высокой пористостью структуры ионита, обеспечивающей малое диффузионное сопротивление потоку ионов в зернах ионита, особенно в начальный момент.

Функцию образования Бьеррума определяли по формуле:

$$\bar{n} = \frac{[Am]_{\text{комп}}}{C_{Me}}$$

где:  $C_{Me}$ -исходная концентрация ионов меди.

На рис. 4 приведена кривая зависимости функции образования Бьеррума  $\bar{n}$  от  $f([AmH^+]/[H^+])$ , из которой видно, что значения  $\bar{n} > 2$ , т. е. один ион меди координирует до 4 функциональных групп комплекита. При этом возможны наличие трех, четырех и пятичленных комплексных структур.



**Рисунок 4. Кривые комплексообразования в системе  $Cu^{2+}$ -комплексит**

На основании половинных значений  $\bar{n}$  определяли константу комплексообразования  $\beta$ , которая связана с константой устойчивости ( $K_n$ ) соотношением:

$$\beta_n = K_\alpha^n \cdot K_n$$

Поэтому  $K_n$  определяли с помощью уравнения по следующему уравнению:

$$\lg K_n = \lg \beta_n + n p K_\alpha$$

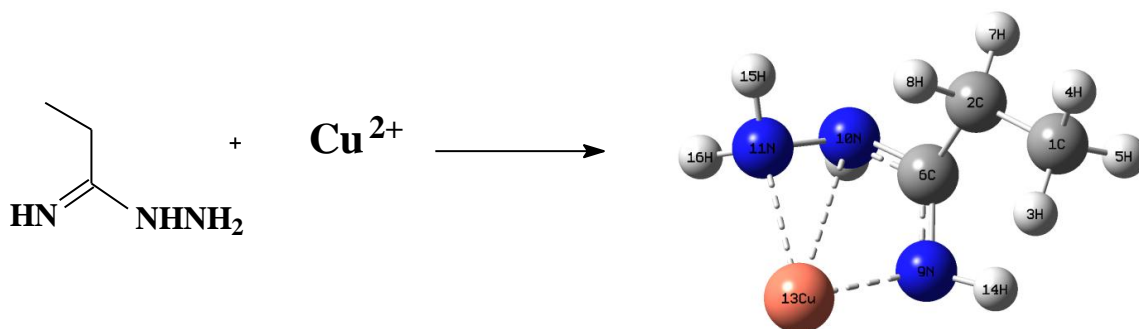
Учитывая величину константы диссоциации комплекита, равную 5,40, получали значение константы устойчивости  $K_n - 7,21$ .

Значение константы устойчивости нельзя считать истинным. Тем не менее, она дает ценную информацию о селективности сорбента по отношению к ионам меди и позволяет оценить влияние различных факторов на процесс комплексообразования с участием комплекита.

Следует отметить, что более детальное изучение процесса сорбции на молекулярном уровне является довольно сложной задачей. Однако с помощью квантохимических методов можно прояснить картину связывания ионов меди к матрице комплексита, т. е. определить структурные и энергетические параметры образовавшихся комплексов.

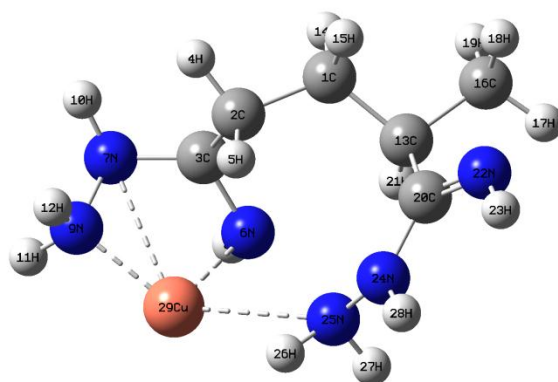
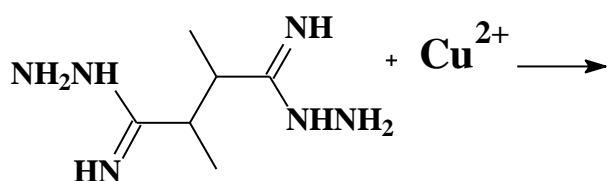
Квантохимические расчеты можно упростить введением некоторых допущений. Во-первых, в качестве предварительного этапа, можно ограничиться процессом сорбции из вакуума. Во-вторых, для проведения более простых расчётов, взаимодействие между ионами меди и комплекситом можно рассмотреть как совокупность отдельных реакций, протекающих на различных фрагментах макроцепи.

Так, наиболее вероятной реакцией является взаимодействие иона меди с элементарным фрагментом макроцепи по следующей схеме:



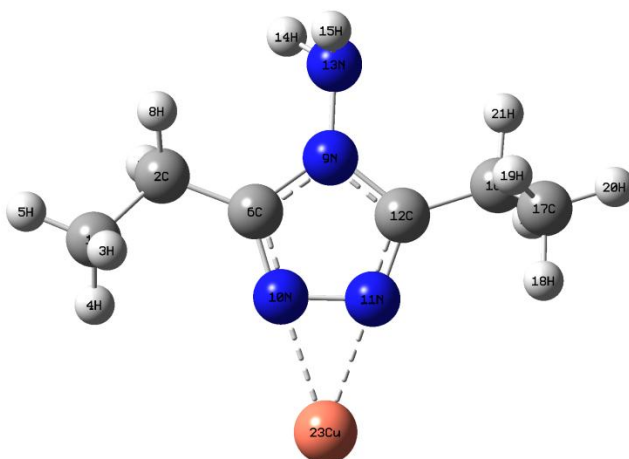
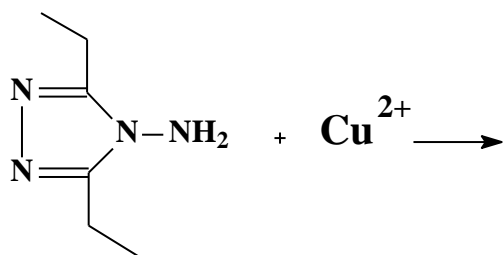
Как показывают расчеты, ион меди преимущественно связывается с атомами азота иминной (9N) и первичной аминогруппы (11N), длины связей которых равны 1,954 и 2,293 Å соответственно. Третий атом азота координирован не прочно по сравнению с атомами 9N, 11N, что подтверждается длиной связи Cu – 10N, которая равна 2,888 Å. Следует При этом наблюдается перераспределение электронной плотности иминной группы. Образовавшийся комплекс довольно устойчив – энергия взаимодействия составляет 869,834 мэВ.

В случае реакции с участием фрагмента с двумя элементарными функциональными группами образуется еще более устойчивая структура ( $E_{\text{сорб}}=1676,462$  мэВ), в которой ион меди координирует до четырех атомов азота:



В данном комплексе, ион меди расположен ближе к атомам 6N и 9N на расстоянии 1,935 и 1,941 Å соответственно. Расстояние между ионом меди и сравнительно отдаленными атомами 7N и 25N, соответственно равны 2,632 и 2,596 Å.

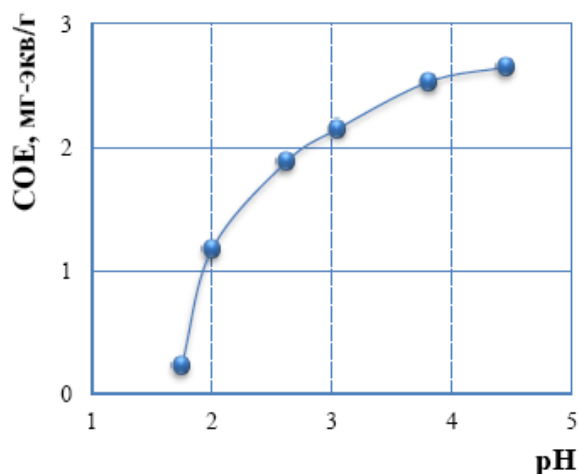
Равновесная структура комплекса, образованного в узлах дополнительной сшивки, не отличается высокой устойчивостью:



Значение энергии связывания ионов меди к циклическому фрагмента составляет –160,223 мэВ. Уменьшение энергии сорбции по сравнению с предыдущими молекулярными системами, по-видимому, связано с влиянием стерического фактора, который воспрепятствует образованию энергетически выгодных и стабильных структур. В рассматриваемом комплексе происходит перераспределение электронных орбиталей с образованием новой сопряженной системы. В равновесной структуре ион меди образует трехчленный цикл с участием атомов 10N и 11N, расстояния между которыми и ионом меди соответственно равны 2,167 и 2,106 Å.

Примечательно, что во всех рассмотренных случаях многокоординационные структуры образованы с участием неподеленных электронных пар атомов азота и свободных d-орбиталей металла.

Установлено, что комплексообразование между новым сорбентом и  $\text{Cu}^{2+}$  сильно зависит от pH исходного раствора (рис. 5). Увеличение pH раствора приводит к повышению COE по ионам металла, даже в сильнокислотной среде эта величина имеет удовлетворительное значение по отношению к 0,1 н HCl (COE = 2,83 мг-экв/г), что объясняется, по-видимому, заметной прочностью образовавшегося комплекса.



**Рисунок 5. Зависимость COE по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  от pH исходного раствора**

Результаты изучения зависимости COE от исходной концентрации иона меди в растворе (таблица) указывают на селективность сорбента по отношению к ионам меди, что подтверждается увеличением коэффициента распределения ( $\lambda$ ) при уменьшении исходной концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ . При уменьшении концентрации ниже 0,005 М процесс сорбции идет практически количественно.

Таблица 1.

**Зависимость COE по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  от исходной концентрации металла в исходном растворе (Т=293 К)**

$C_{\text{Cu}^{2+}}$ , моль/л	0,05	0,0375	0,025	0,0125	0,005
COE, мг-экв/г	2,53	2,35	2,27	2,23	1,79
$\lambda$ , г/мл	29,28	37,30	41,80	174,22	8950
$\frac{\text{COE}_{\text{noCu}^{2+}}}{\text{COE}_{\text{no0,1nHCl}}}$ , %	89,40	83,04	80,21	78,80	78,00

Результаты проведенных исследований показывают, что новый комплексит удовлетворительно сорбирует ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в условиях низких концентраций ионов меди и pH раствора, которые свидетельствуют о перспективности его применения для концентрирования и очистки промышленных вод от ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Список литературы:**

1. Ергожин Е.Е., Таусарова Б.Р., Ашкеева Р.К., Тугелбаева Л.М. Исследование комплексообразующей способности ионитов с различными группами по отношению к ионам некоторых тяжелых и переходных металлов // Вестник КазНУ. – 2013. – № 1 (69). – С. 84–89.
2. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. – М.: Химия, 1972. – 448 с.
3. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М., Мусаев У.Н. Модификация сополимеров акрилонитрила с целью получения гранулированных сорбентов // Вестник НУУз. – 2005. – № 4. – С. 36–38.
4. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия, 1980. – 336 с.
5. Polina Tereschuk, Juarez L. F. Da Silva. Ethanol and water adsorption on close-packed 3d, 4d, and 5d transition-metal surfaces: a density functional investigation with van der Waals correction // J. Phys. Chem. C. – 2012. Vol. 116. – P. 24695–24705. doi: 10.1021/jp308870d.