

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

### ИЗОТЕРМА И КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ Cu (II) АНИОНИТАМИ, НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПЛАСТИКАТА И ОТХОДОВ АМИНОВ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ГАЗООЧИСТКЕ

**Кутлимуратов Нурбек Маткаримович**

докторант, Чирчикский государственный педагогический институт,  
Ташкентская область, г. Чирчик  
E-mail: [nurbek.kutlimuratov.90@gmail.com](mailto:nurbek.kutlimuratov.90@gmail.com)

**Бекчанов Даврон Жумазарович**

д-р хим. наук, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,  
Узбекистан, г. Ташкент

**Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич**

д-р хим. наук, Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека,  
Узбекистан, г. Ташкент

### ISOTHERM AND KINETICS OF SORPTION OF Cu (II) IONS BY ANIONITES BASED ON PLASTICAT POLYVINYL CHLORIDE AND WASTE AMINES USED IN GAS TREATMENT

**Nurbek Kutlimuratov**

Doctoral student - Chirchik State Pedagogical Institute,  
Tashkent region. Chirchik

**Davron Bekchanov**

Doctor of Chemical Sciences- National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,  
Uzbekistan, Tashkent

**Mukhtarjan Mukhamediev**

Doctor of Chemical Sciences- National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,  
Uzbekistan, Tashkent

#### АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты исследования изотерм и кинетики сорбции ионов Cu (II) из водных растворов различных концентраций анионитом, полученных на основе поливинилхлорида (ПВХ) пластиката и отходов аминов используемых в газоочистке. Изотермы сорбционного процесса описаны с использованием равновесных моделей Ленгмюра, Флори-Хаггинса, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина – Радужкевича, по которым были найдены основные термодинамические и кинетические параметры сорбции:  $q_{max}=109,9$  мг/г;  $\Delta G_{ads}=-20,314$  кДж/моль;  $n=2,865$ ;  $B_t=120,3$  Дж/моль,  $B_D=2,14 \cdot 10^{-2}$  кДж/моль $\cdot$ К и  $E_a=4,84$  кДж/моль, соответственно. Найденные параметры свидетельствуют о высокой степени сорбции ионов Cu(II) ионитом, полученным на основе поливинилхлорида пластиката и отходов аминов используемых в газоочистке.

#### ABSTRACT

This article presents the results of a study of the isotherms and kinetics of sorption of Cu (II) ions from water solutions of various concentrations by anionites based on plasticat polyvinyl chloride and waste amines used in gas treatment. To represent the adsorption mechanism for processes in an equilibrium state, the isotherm models of Langmuir, Flory-Huggins, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich were used. According to the Langmuir isotherm model  $q_{max}=109.9$  mg / g, according to the Flory-Huggins isotherm model  $\Delta G_{ads} = -20.314$  kJ / mol, according to the Freundlich isotherm model  $n = 2.865$ , according to the Temkin isotherm model  $B_t = 120.3$  J / mol, according to models of the Dubinin-Radushkevich isotherm  $B_D = 2.14 \cdot 10^{-2}$  kJ / mol $\cdot$ K and  $E_a = 4.84$  kJ / mol. This indicates a high degree of sorption of Cu (II) ions on the new ion exchanger, obtained on the basis of polyvinyl chloride and wastes, containing amines in its composition.

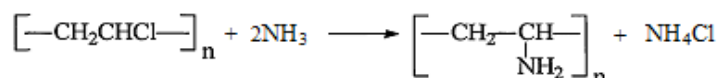
**Ключевые слова:** поливинилхлорид, отходы аминов, анионит, сорбция, ионы меди (II), изотерма, кинетика.  
**Keywords:** polyvinyl chloride, waste amines, ion exchanger, sorption, Cu (II) ions, isotherms, kinetics.

**Введение.** Материалы с ионообменными свойствами являются важнейшим компонентом передовых технологий. Они используются во многих сегментах рынка и в приложениях по всему миру. Их использование имеет решающее значение для эффективной работы многих технологий, охватывающих разнообразные применения от товарных химикатов до технологий очистки воды [1]. Развитие исследований по получению новых полимерных ионообменных материалов с необходимым комплексом ценных физико-химических свойств показывает, что кроме традиционных полимеризационных или поликонденсационных методов синтеза в настоящее время интенсивно развивается и другое направление получения полимерных материалов – модифицирование существующих полимеров [2-5]. Такой подход позволяет получать качественные материалы на основе известных промышленных полимеров. В этой связи особый интерес представляет поливинилхлорид (ПВХ), так как он является крупнотоннажным полимером [6].

Реакции химического превращения ПВХ были изучены как в гомогенном, так и гетерогенном процессах в органической среде, в водных растворах, суспензиях,

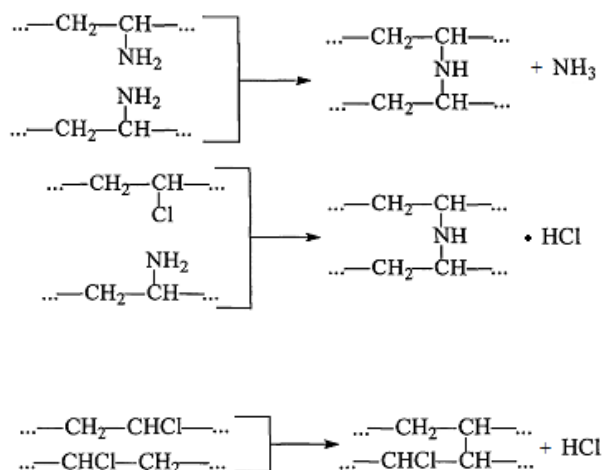
в набухшем состоянии, расплаве, в системах растворитель-не растворитель [7]. В растворе природа нуклеофила является не единственным фактором, влияющим на протекание процесса, кроме этого влияет природа растворителя, температура и продолжительность реакции. Одним из путей химической модификации ПВХ, позволяющей изменять свойства и характеристики получаемых материалов, является химические превращения полимера под воздействием низкомолекулярных или макромолекулярных соединений. Это обстоятельство определяет актуальность работ по поиску новых сополимеров полученных при взаимодействии ПВХ с различными азотсодержащими основаниями.

Так при обработке ПВХ жидким аммиаком под давлением при температуре 373-413 К в среде диоксана или диметилформамида, дихлорэтана или метанола образуются нерастворимые полимеры различной степени аминирования (содержание азота колеблется от 1 до 9%). Процесс аминирования сопровождается частичным дегидрохлорированием ПВХ. При этом образуется полимер коричневого цвета, содержащий 9% азота. Реакция ПВХ с аммиаком протекает по следующей схеме:



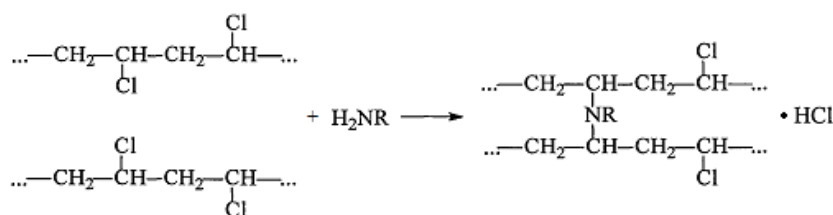
При этом наряду с первичными аминогруппами образуются вторичные и третичные, что приводит к воз-

никновению сшитых структур. Поперечные связи образуются также в результате дегидрохлорирования ПВХ:



При обработке ПВХ жидким аммиаком при низких температурах в присутствии амидов щелочных металлов происходит только дегидрохлорирование полимера: образования сшитых структур не наблюдается.

Первичные алифатические амины могут взаимодействовать с двумя макромолекулами, образуя поперечные связи, что приводит к возрастанию удельной вязкости полимера.



Вторичные алифатические амины, реагируют с ПВХ при более высоких температурах (353 К), чем первичные (293-323 К). В виду большей основности вторичные амины являются более сильными дегидрохлорирующими агентами, чем аминирующими. Третичные алифатические амины в отличие от первичных и вторичных алифатических аминов воздействуют на ПВХ только при высоких температурах [8,9].

Реакции ПВХ с различными алифатическими аминами в тетрагидрофуране были изучены в работе [10]. Эти реакции привели к образованию новых полимеров, которые были охарактеризованы ИК- и УФ спектроскопией. В качестве модифицирующих аминов были использованы дициклогексилламин, изобутиламин, дипропиламин, этилендиамин, третичный бутиламин. Установлено, что максимальная степень превращения достигается для этилендиамина 73%, а минимальная - для дициклогексилламина 51%. Полученные полимерные амины очищали осаждением, вновь растворяли в тетрагидрофуране и упаривая растворитель, получали на их основе плёнки.

В литературе известен ряд работ по получению анионитов путём модификации ПВХ гексаметилендиамином и полиэтиленполиамином (ПЭПА) [11, 12]. При этом модификацию диамином осуществляют механикохимическим способом, а полученный продукт очищают промывкой серий растворителей и дальнейшим пересажением из диметилсульфоксида в этанол. В случае использования в качестве модификатора ПЭПА, реакция проводилась в растворе ДМФА и для получения гранулированного анионита, приходилось упаривать растворитель, получать полимер в гелеобразном состоянии, сушить и дробить высушенный полимер до необходимых размеров.

Поэтому для упрощённого получения этих ценных материалов целесообразнее использовать гранулированный ПВХ с определённым размером частиц. Так взаимодействием гранулированного ПВХ пластика с ПЭПА получен новый анионит ППЭ-1 [13]. Исследование его физико-химических свойств позволило рекомендовать ППЭ-1 для использования в промышленной водоподготовке, а также для сорбции ионов металлов [2,14]. Модификацией ППЭ-1 получен поликомплексон, содержащий как аминные, так и фосфоновые группы, проявивший высокую селективность по отношению к ионам различных цветных металлов [3]. Поликомплексон, полученный путём модификации сульфокатионита на основе гранулированного ПВХ полиэтиленполиамином, так же проявляет высокую сорбционную способность по отношению к ионам цветных металлов [5].

Целью данной работы является изучение сорбции ионов Cu(II) новым анионитом, полученным путём модификации ПВХ пластика в форме гранул отходом диэтанолламина, использованного в газоочистке.

#### Материалы и методы

**Синтез анионита на основе ПВХ.** В колбу объемом 100 мл, снабжённую обратным холодильником, помещали 5 грамм ПВХ, который очищали от пластификатора и других добавок экстракцией смесью этилацетата и этилового спирта в объёмных соотношениях 8:2. Экстракцию проводят при температуре кипения растворителя в течение 5 часов. Очищенный полимер отфильтровывали и вновь помещали в колбу, добавляли 100 мл отхода амина, используемого в газоочистке содержащего 30% диэтанолламина, нагревали при температуре 373 К в течение 4 часов. При этом происходит замещение молекул растворителя, находящихся в набухших гранулах на молекулы диэтанолламина. Продукт отфильтровали и дозревали при 423 К в сушильном шкафу в течение 8 часов, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили до постоянной массы. СОЕ синтезированного анионита по HCl равно 3,8 мг•экв/г.

Подготовку полученного анионита для определения его физико-химических характеристик, таких как статическая (СОЕ) и динамическая объёмная ёмкости (ДОЕ), влажность и удельный объём определяли по методике, приведённой в ГОСТе 10896-78 «Иониты. Подготовка к испытанию». Физико-химические характеристики анионита определяли, используя методики, приведённые в следующих ГОСТах: ГОСТ 10898.1-84 «Иониты. Метод определения влаги»; ГОСТ 10898.4-84 «Иониты. Методы определения удельного объёма»; ГОСТ 20255.1-89 «Иониты. Методы определения статической обменной ёмкости». ГОСТ 20255.2-89 «Иониты. Методы определения динамической обменной ёмкости».

ПВХ пластикат – соответствует ГОСТ - 23672-79;. Этилацетат – очищали перегонкой, температура кипения 350 К,  $n_d^{20} = 1.3720$ . Отработанный диэтанолламин получен из АО «ШУРТАНГАЗ».

Спектры образцов регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра IRTracer-100 SHIMADZU (Япония) в комплекте с приставкой однократного нарушенного внутреннего полного отражения (НПВО) и призмой алмаз/ZnSe MIRacle 10, предназначенной для анализа твердых, жидких, пастообразных, гелеобразных веществ в диапазоне сканирования: 4600 – 600 см<sup>-1</sup>. Сканирующую электронную микроскопию – на сканирующем электронном микроскопе EVO MA-10 (Carl Zeiss, Германия), оборудованного микроаналитической системой для энергодисперсионного рентгеновского (EDX) микроанализа (Oxford

Instruments, Великобритания) позволяющего детектировать все химические элементы периодической таблицы Д.И. Менделеева, начиная с бора.

Сорбцию ионов меди из водных растворов на анионит изучали при различных исходных концентрациях ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и температурах 293, 303 и 313 К. Для этой цели, навески по 0,2 г сухого ионита со статической обменной емкостью  $3,8 \text{ мг-экв-г}^{-1}$ , помещали в конические колбы объемом 250 мл и заливали их 100 мл раствора изучаемой соли металла, сорбцию проводили в течение 24 часов при постоянном перемешивании на магнитной мешалке со скоростью  $80 \text{ об-мин}^{-1}$ . Для поддержания постоянной температуры, колбу с мешалкой помещали в воздушный термостат. Кинетику сорбции изучали аналогичным образом. Только для каждой концентрации соли и температуры, реакцию вели в 6 колбах, из которых в определённый промежуток времени определяли концентрацию ионов металлов. Концентрацию ионов меди в растворе до и после адсорбции определяли спектрофотометрическим методом в стеклянной кювете при длине волны 810 нм на спектрофотометре EMC-30PC-UV Spectrophotometr (Германия).

Количество ионов меди до и после сорбции определяли по следующей формуле :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (3)$$

где:  $q_e$  – количество ионов металла, поглощенный ионитом, мг/г;  $C_0$  – начальная концентрация ионов металла, мг/л;  $C_e$  – равновесная концентрация ионов металла, мг/л;  $V$  – объём раствора (л);  $m$  – масса сухого сорбента (г).

#### Полученные результаты и их обсуждение

ИК-спектроскопические и электронно – микроскопические исследования показывают, что полученные сорбенты представляют собой пористые гранулы с аминогруппами в полимерной цепи. Наличие слабоосновных аминогрупп позволяют связывать ионы меди за счёт комплексообразования. На рис. 1,2,3,4,5 приведены изотермы адсорбции ионов меди полученным адсорбентом, соответственно, в координатах линейного уравнения Ленгмюра, в логарифмических координатах уравнения Фрейндлиха, в координатах уравнения Тёмкина, Дубинина – Радушкевича и Флори-Хаггинса при температуре 298К.

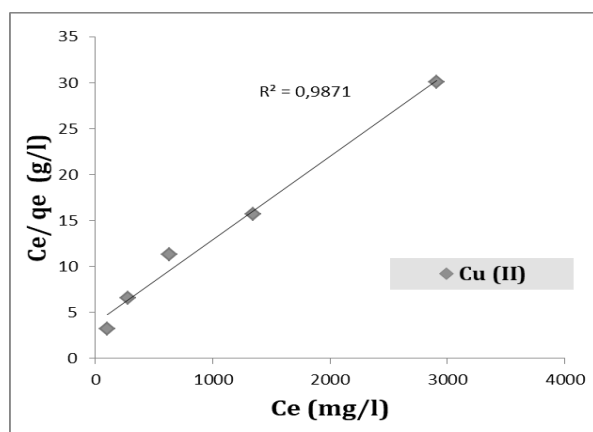


Рис. 1. Изотерма адсорбции ионов меди анионитом на основе ПВХ в координатах линейного уравнения Ленгмюра

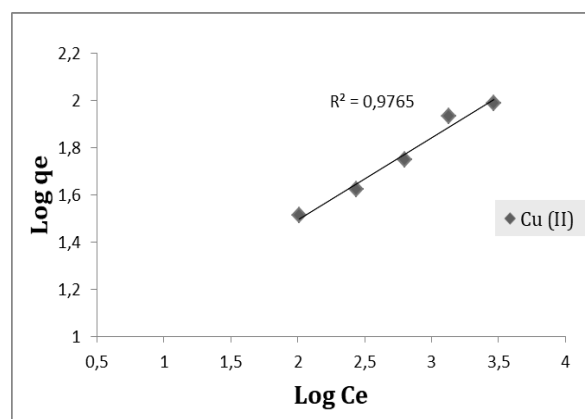


Рис.2. . Изотерма адсорбции ионов меди анионитом на основе ПВХ в логарифмических координатах линейного уравнения Фрейндлиха

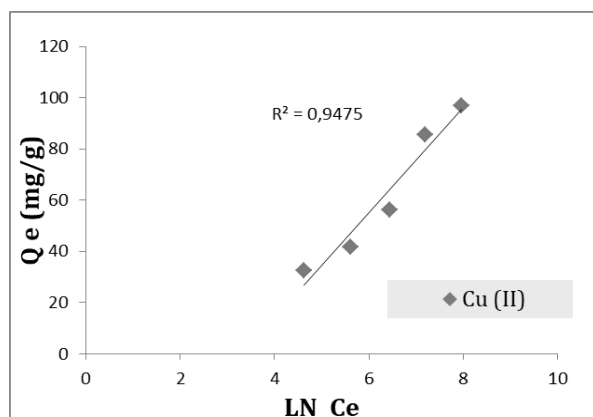


Рисунок 3. Изотерма адсорбции ионов меди анионитом на основе ПВХ в координатах уравнения Тёмкина

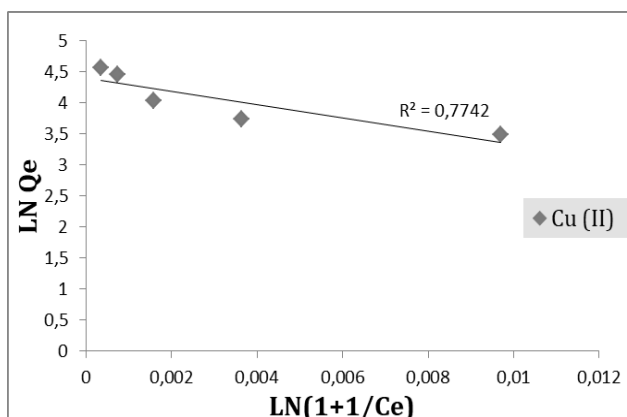


Рисунок 4. Изотерма адсорбции ионов меди анионитом на основе ПВХ в координатах уравнения Дубинин-Радушкевича

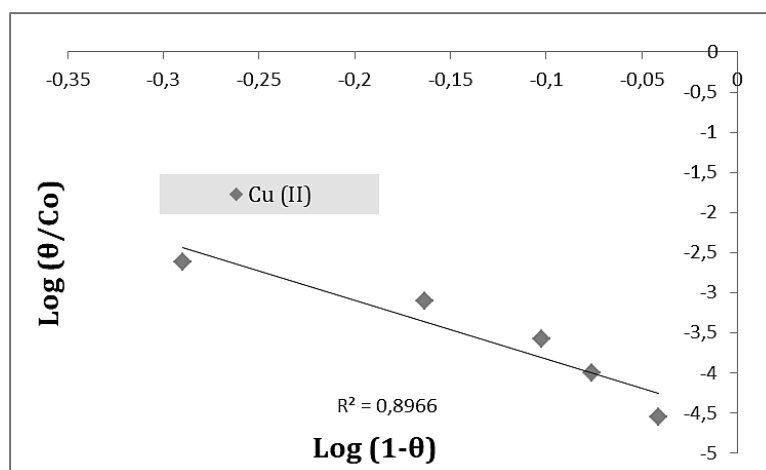


Рисунок 5. Изотерма адсорбции ионов меди анионитом на основе ПВХ в координатах линейного уравнения Флори-Хаггинса

В таблице 1 приведены величины параметров изотерм, рассчитанные из данных рис.1-5. Из таблицы видно, что величина параметра корреляции ( $R^2$ ) для различных моделей резко отличается и наибольшее

значение она имеет для модели Ленгмюра. Следовательно изучаемый процесс адсорбции наиболее корректно описывается уравнением описывающим модель Ленгмюра.

Таблица 1.

Значения параметров изотерм адсорбции ионов меди анионитом на основе ПВХ

№	Параметры изотерм	Значения	Ед.измерения
Модель изотермы Ленгмюра			
1.	$q_{max}$	109,9	мг/г - -
2.	$K_L$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	
3.	$R_L$	0,01-0,127	
4.	$R^2$	0,987	
Модель изотермы Флори-Хаггинса			
5.	$N$	1,9654	кДж/моль
6.	$K_{FH}$	35661	
7.	$\Delta G_{ads}$	-20,314	
8.	$R^2$	0,897	
Модель изотермы Фрейндлиха			
9.	$1/n$	0,349	л/г
10.	$n$	2,865	
11.	$K_F$	6,214	
12.	$R^2$	0,977	
Модель изотермы Темкина			
13.	$K_T$	$3,55 \cdot 10^{-2}$	л/г Дж/моль
14.	$B_T$	120,3	
15.	$R^2$	0,948	
Модель изотермы Дубинин-Радушкевича			
16.	$Q_D$	80,71	моль/г кДж/моль·К кЖ
17.	$B_D$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	
18.	$E$	4,84	
19.	$R^2$	0,774	

На рисунках 6 и 7 приведены результаты кинетических исследований процесса сорбции ионов меди полученным анионитом, обработанные в координатах уравнений псевдо – первого (рис.6) и псевдо-второго

(рис.7) порядков. Используя данные этих рисунков рассчитаны кинетические параметры протекающего процесса (табл.2).

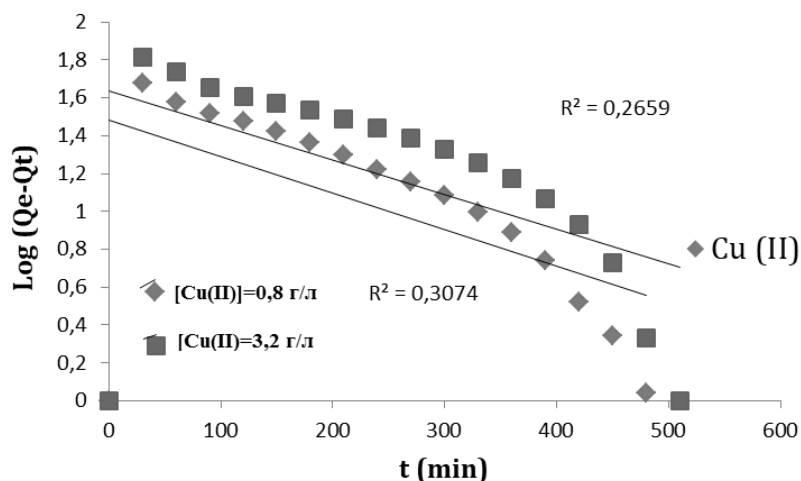


Рисунок 6. Кинетика сорбции ионов меди анионитом на основе ПВХ в координатах уравнения псевдо-первого порядка

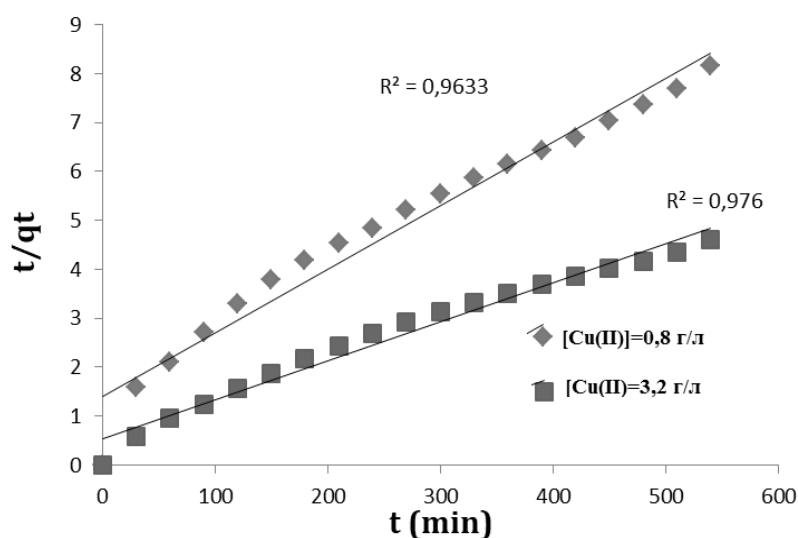


Рисунок 7. Кинетика сорбции ионов меди анионитом на основе ПВХ в координатах уравнения псевдо-второго порядка

Таблица 2.

Кинетические параметры сорбции ионов меди анионитом на основе ПВХ

№	Cu(II) г/л	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка			
		$q_e$ (мг/г)	$k_1$ (мин <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (мг/г)	$k_2$ (мин <sup>-1</sup> )	$h$ (мг/(г•мин))	$R^2$
1.	0,8	30,2	0,996	0,307	76,923	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,71	0,963
2.	3,2	42,97	0,996	0,266	126,6	$1,15 \cdot 10^{-4}$	1,843	0,976

Из результатов приведённых в таблице 2 видно, что кинетика наблюдаемого процесса лучше описывается уравнением псевдо-второго порядка.

#### Выводы

1. Изучены закономерности сорбции ионов Cu(II) из водных растворов ионитом, полученный на основе ПВХ и отходов аминов используемых в газочистке. Показано, что процесс в лучшей степени

описывается уравнением Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции.

2. Рассмотрены различные модели описания кинетики адсорбции ионов меди анионитом на основе поливинилхлорида и показано, что скорость протекания процесса лучше описывается уравнением псевдо-второго порядка.

**Список литературы:**

1. Rustamov M. K, Gafurova D. A, Karimov M.M, Rustamova N.M., Bekchanov D.J., Mukhamediev M.G. Application of Ion-Exchange Materials with High Specific Surface Area for Solving Environmental Problems //Russian Journal of General Chemistry 2014. Vol. 84. №13. P. 2545-2551.
2. Mukhamediev M.G., Bekchanov D. Zh. New Anion Exchanger Based on Polyvinyl Chloride and Its Application in Industrial Water Treatment //Russian Journal of Applied Chemistry, 2019, Vol. 92, No. 11, pp. 1499–1505.
3. Bekchanov D., Mukhamediev M., Kutlimuratov N., Xushvaqtoev S., Juraev M. Synthesis of a New Granulated Polyampholyte and its Sorption Properties. //International Journal of Technology. 2020. Volume 11(4). P. 794-803
4. Ismoiliva H., Khasanov Sh., Mukhamediev M., Bekchanov D., Yarmanov Sh., Yodgorov B. 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. Vol 12 (3). P. 1728-1738.
5. Bekchanov D., Kawakita H., Mukhamediev M., Khushvaktov S., Juraev M. Sorption of Cobalt (II) and Chromium (III) Ions to Nitrogen- and Sulfur-Containing Polyampholyte on the Basis of Polyvinylchloride // Polym Adv Technol. 2021. V. 32 (1). P. 457-470. <https://doi.org/10.1002/pat.5209>
6. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. Пер с англ. Под ред. Заикова Г.И.. Профессия, 2007 г. 732 с. [PVC Handbook Hardcover – August 23, 2005 by Charles E. Wilkes (Editor)]
7. Moulay S. Chemical modification of poly(vinyl chloride)–Still on the run. // Progress in Polymer Science. 2010. V.35. P. 303–331.
8. Moulay S. Trends in chemical modification of poly(vinyl chloride). // Khimiya (Chemistry). 2002. V.11. P. 217–244.
9. Ameer A. Ameer, Mustafa S. Abdalh, Ahmed A. Ahmed, Emad A. Yousif. Synthesis and Characterization of Polyvinyl Chloride Chemically Modified by Amines. // Open Journal of Polymer Chemistry. 2013. V.3. P. 11-15.
10. Pat. SU 435527 (Опубл. 16.01.75.). Способ получения анионита.
11. Pat. SU 1700009 (Опубл. 21.12.91). Способ получения аминированного поливинилхлорида.
12. Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г., Дадахаджаев А.Т., Саидахмедов Х.А., Умаров И.Ш., Абжабборов Ю.Т. «Способ получения анионита» Патент республики Узбекистан. № IAP 05576. 2018.
13. Bekchanov D., Mukhamediev M., Lieberzeit P., Botirov S. Polyvinylchloride-based anion exchanger for efficient removal of chromium (VI) from aqueous solutions// Polym. Adv. Technol. 2021. P. 1–10. <https://doi.org/10.1002/pat.5403>.